



**You have downloaded a document from
RE-BUS
repository of the University of Silesia in Katowice**

Title: Biodegradacja mieszaniny lotnych związków organicznych (LZO) w kompaktowym bioreaktorze trójfazowym (KBT) oraz wstępne badania korozji materiałowej w środowisku reakcji

Author: Paulina Dybał

Citation style: Dybał Paulina. (2021). Biodegradacja mieszaniny lotnych związków organicznych (LZO) w kompaktowym bioreaktorze trójfazowym (KBT) oraz wstępne badania korozji materiałowej w środowisku reakcji. Praca doktorska. Katowice : Uniwersytet Śląski

© Korzystanie z tego materiału jest możliwe zgodnie z właściwymi przepisami o dozwolonym użytku lub o innych wyjątkach przewidzianych w przepisach prawa, a korzystanie w szerszym zakresie wymaga uzyskania zgody uprawnionego.



UNIwersYTET ŚLĄSKI
W KATOWICACH



Biblioteka
Uniwersytetu Śląskiego



Ministerstwo Nauki
i Szkolnictwa Wyższego

ROZPRAWA DOKTORSKA

**Biodegradacja mieszaniny lotnych związków organicznych (LZO)
w kompaktowym bioreaktorze trójfazowym (KBT) oraz wstępne
badania korozji materiałowej w środowisku reakcji**

PAULINA DYBAŁ

Promotor pracy:
dr hab. Andrzej Bąk, prof. UŚ

Instytut Chemii
Wydział Nauk Ścisłych i Technicznych
Uniwersytet Śląski

Katowice 2021

*Serdecznie dziękuję dr hab. Andrzejowi Bąk, prof. UŚ
za opiekę merytoryczną, cierpliwość
oraz wszelką pomoc w trakcie prowadzenia badań.*

*Serdecznie podziękowania dla dr hab. Violetty Kozik, prof. UŚ
za wszelką pomoc, wsparcie merytoryczne
oraz motywację do poszerzania wiedzy.*

*Serdecznie dziękuję dr hab. Bożenie Łosiewicz, prof. UŚ
za wykonanie badań elektrochemicznych, opiekę merytoryczną
oraz wszelką pomoc w trakcie prowadzenia badań.*

*Serdecznie dziękuję dr Julianowi Kubiszał
za wykonanie badań elektrochemicznych
oraz wszelką pomoc w trakcie prowadzenia badań.*

*Składam podziękowania
prezesowi firmy Ekoinwentyka Sp. z o.o. Damianowi Kasperczyk
za wypożyczenie Kompaktowego Bioreaktora Trójfazowego.*

*Podziękowania dla dr Sławomira Kuś, przedstawiciela koncernu Honeywell,
za wypożyczenie sondy elektrochemicznej SMART CET5500
oraz wszelką pomoc.*

Spis treści

| | |
|---|----|
| Słownik skrótów..... | 5 |
| 1. Wstęp..... | 7 |
| 2. Część literaturowa | 10 |
| 2.1. Lotne związki organiczne | 10 |
| 2.2. Odory..... | 12 |
| 2.3. Regulacje prawne emisji LZO i odorów..... | 12 |
| 2.3.1. Metody oceny zapachu..... | 14 |
| 2.3.2. Elektroniczny nos..... | 14 |
| 2.4. Wpływ LZO i odorów na środowisko..... | 16 |
| 2.5. Wpływ LZO i odorów na organizmy żywe | 16 |
| 2.6. Metody eliminacji LZO i odorów z powietrza | 18 |
| 2.6.1. Fizyczne metody oczyszczania powietrza | 19 |
| 2.6.1.1. Absorpcja..... | 19 |
| 2.6.1.2. Adsorpcja..... | 20 |
| 2.6.2. Chemiczne metody oczyszczania powietrza..... | 20 |
| 2.6.2.1. Katalityczne i fotokatalityczne utlenianie LZO i odorów..... | 20 |
| 2.6.3. Biologiczne metody oczyszczania powietrza | 21 |
| 2.6.3.1. Biofiltracja..... | 22 |
| 2.6.3.2. Bioskrubery | 24 |
| 2.6.3.3. Kompaktowe bioreaktory trójfazowe - koncepcja | 25 |
| 2.6.3.4. Populacja mikroorganizmów w biodegradacji | 26 |
| 2.6.3.5. Przegląd KBT w Polsce | 29 |

| | |
|--|----|
| 2.7. Sulfolan – wiadomości wstępne..... | 32 |
| 2.7.1. Sulfolan - półwiecze związku | 34 |
| 2.7.2. Właściwości fizykochemiczne sulfolanu oraz jego zastosowanie w przemyśle..... | 36 |
| 2.7.3. Sulfolan - otrzymywanie..... | 41 |
| 2.7.4. Sulfolan - biodegradacja i biotransformacja | 42 |
| 2.7.5. Sulfolan - induktor korozji..... | 47 |
| 2.8. Stal – charakterystyka i podział..... | 48 |
| 2.9. Korozja..... | 50 |
| 2.9.1. Korozja elektrochemiczna | 52 |
| 2.9.2. Korozja biologiczna | 53 |
| 2.9.3. Ochrona przed korozją..... | 54 |
| 2.9.3.1. Inhibitory korozji..... | 54 |
| 2.9.3.2. Ochrona elektrochemiczna..... | 55 |
| 2.9.3.3. Powłoki ochronne..... | 56 |
| 3. Cel i metodyka badań..... | 57 |
| 3.1. Pilotażowe badania procesu biodegradacji w półprzemysłowym kompaktowym bioreaktorze trójfazowym..... | 57 |
| 3.1.1. Budowa bioreaktora..... | 57 |
| 3.1.2. Parametry procesu biodegradacji | 59 |
| 3.1.3. Biodegradacja - przebieg doświadczenia | 60 |
| 3.1.4. Krzywe wzorcowe badanych substancji..... | 62 |
| 3.1.5. Oznaczanie mikroorganizmów zasiedlających złoże | 64 |
| 3.1.5.1. Klasyfikacja mikroorganizmów w złożu | 64 |

| | |
|--|-----|
| 3.1.6. Biodegradacja - wyniki analizy chromatograficznej | 66 |
| 3.1.6.1. Alkohol etylowy | 66 |
| 3.1.6.2. Siarczek dimetylu | 68 |
| 3.1.6.3. Styren | 70 |
| 3.1.7. Biodegradacja - dyskusja wyników | 72 |
| 3.1.7.1. Parametry operacyjne, a zatykanie złoza | 73 |
| 3.2. Pilotażowe badania potencjału korozyjnego sulfolanu | 77 |
| 3.2.1. Metody oceny zniszczeń korozyjnych w sulfolanie | 77 |
| 3.2.1.1. Ogólna szybkość korozji | 78 |
| 3.2.1.2. Współczynnik wżerowy | 78 |
| 3.2.1.3. Dynamiczna wartość B | 79 |
| 3.2.1.4. Wskaźnik mechanizmu korozyjnego | 79 |
| 3.2.1.5. Potencjał obwodu otwartego | 80 |
| 3.2.1.6. Krzywe polaryzacji | 81 |
| 3.2.2. Potencjał korozyjny sulfolanu – przebieg doświadczenia | 84 |
| 3.3. Potencjał korozyjny sulfolanu – stal nierdzewna AISI 304L | 92 |
| 3.3.1. Wpływ temperatury na korozyjność sulfolanu | 92 |
| 3.3.2. Wpływ wody na korozyjność sulfolanu | 93 |
| 3.3.3. Wpływ tlenu oraz chlorków na korozyjność sulfolanu | 95 |
| 3.4. Potencjał korozyjny sulfolanu – stal węglowa AISI 1010 | 97 |
| 3.4.1. Wpływ wody na korozyjność sulfolanu | 98 |
| 3.4.2. Elektrochemiczne metody oceny korozji w sulfolanie | 99 |
| 3.4.2.1. Potencjał obwodu otwartego | 99 |
| 3.4.2.2. Skanning korozji powierzchniowej | 105 |

| | |
|---|-----|
| 4. Wnioski | 114 |
| Wykaz stosowanych odczynników | 118 |
| Wykaz aparatury pomiarowej oraz użytego oprogramowania | 120 |
| Referencje | 121 |
| Appendix A | 139 |
| Appendix B | 142 |
| Publikacje w czasopismach posiadających współczynnik wpływu (impact factor; IF) | 142 |

Słownik skrótów

- Agencja do Spraw Energii (EIA)
- Analiza czynników głównych (PCA)
- Analiza zniekształceń harmoniczných (HDA)
- Chromatografia gazowa (GC)
- Czas retencji pustego złoża (EBRT)
- Detektor płomieniowo-jonizacyjny (FID)
- Elektrochemiczna spektroskopia impedancyjna (EIS)
- Elektroniczny nos (e-nos)
- Estrы metylowe kwasów tłuszczowych (FAME)
- Europejska Agencja Chemiczna (ECHA)
- Gęstość prądu (j)
- Gęstość prądu pasywacji (i_{pas})
- Główny Urząd Statystyczny (GUS)
- Impedancja niskiej częstotliwości (LFI)
- Jednostka stężenia zapachowego ($O_{uE} \cdot m^{-3}$)
- Kompaktowy bioreaktor trójfazowy (KBT)
- Liniowa rezystancja polaryzacji (LPR)
- Lotne związki organiczne (LZO)
- Obciążenie masowe (MS)
- Ogólna szybkość korozji (PV)
- Opór polaryzacji (PR)
- Organizacji Krajów Eksportujących Ropę Naftową (OPEC)
- Ośrodkowy układ nerwowy (OUN)
- Oznaczenie stężenia zapachowego (C_{od})
- Potencjał elektrody (E)
- Potencjał Fladego (E_F)
- Potencjał kontaktowy (CPD)
- Potencjał korozyjny (E_{kor})
- Potencjał krytyczny pasywacji (E_{kp})
- Potencjał obwodu otwartego (E_{oc})

- Potencjał transpasywny (E_{tp})
- Potencjał wydzielania tlenu (E_{O_2})
- Próg węchowej wyczuwalności (S_{PWW})
- Proces rozkładu oksydacyjnego (AOP)
- Promieniowanie ultrafioletowe (UV)
- Równanie Butlera-Volmera (B-V)
- Skaningowy mikroskop elektronowy (SEM)
- Spektroskopia z dyspersją energii (EDS)
- Szum elektrochemiczny (ECN)
- Wskaźnik mechanizmu korozji (CMI)
- Współczynnik wżerowy (PF)
- Wtórna pasywacja (E_{pw})
- Wydajność eliminacji (EC)
- Wydajność usuwania (RE)
- Zredukowane związki siarki (RSC)

1. Wstęp

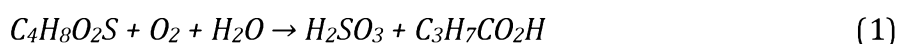
Obserwowany w ostatnich latach gwałtowny wzrost zanieczyszczenia atmosfery spowodowany ekspansją obszarów przemysłowych oraz rozbudową osiedli miejskich jest swoistym znakiem rozpoznawczym współczesnej cywilizacji. Znaczącą część generowanych zanieczyszczeń stanowią lotne związki organiczne (LZO) oraz związki nieorganiczne o charakterystycznym zapachu (Golhosseini et al., 2013; Huang et al., 2016). Zwiększona emisja lotnych związków organicznych do atmosfery przyczynia się do niekorzystnych zmian klimatycznych powodując powstawanie tzw. smogu fotochemicznego, który negatywnie wpływa na organizmy żywe. Oprócz ogólnej toksyczności LZO wykazują także działanie rakotwórcze. Niestety, obecnie głównym źródłem emisji LZO jest działalność antropogeniczna człowieka, która obejmuje m.in.: przemysł spożywczy, chemiczny, paliwowy, metalurgiczny, papierniczy, a także obiekty zagospodarowania odpadów komunalnych. Istnieje wiele technik neutralizacji i usuwania mieszaniny lotnych związków organicznych z powietrza, takich jak: adsorpcja, absorpcja lub wysokotemperaturowe katalityczne utlenianie (Smet and van Langenhove, 1998; Spigno et al., 2003). Należy jednak zwrócić uwagę, iż pomimo usilnych starań wielu ośrodków naukowych, wciąż brakuje przyjaznych otoczeniu (tzw. zielonych) metod oczyszczania powietrza z LZO o zadowalającej efektywności i wydajności ekonomicznej.

Jednym z celów niniejszej pracy było monitorowanie wydajności procesu biodegradacji mieszaniny LZO (styrenu/siarczku dimetylu/alkoholu etylowego) w celu dobrania optymalnych parametrów pracy kompaktowego bioreaktora trójfazowego (KBT) przez kontrolę przepływu gazu, cieczy oraz stężenia oczyszczanych zanieczyszczeń. Prace nad optymalizacją istniejących technik usuwania organicznych polutantów z powietrza są konieczne z punktu widzenia ochrony środowiska oraz zapobiegania wzrastającej liczbie zachorowań wywoływanych przez LZO. Wszelkie badania nad biologicznymi metodami remediacji LZO oraz usuwania substancji złośliwych z powietrza służą zwiększeniu ochrony środowiska naturalnego oraz przyczyniają się do poprawy zdrowia i komfortu życia osób zamieszkujących obszary o najwyższych wskaźnikach narażenia na wysokie stężeniach lotnych zanieczyszczeń w powietrzu.

Kolejną klasą uciążliwych zapachowo substancji są związki siarki i ich metabolity, w tym ciecze przemysłowe (Jalili et. al., 2015). Stanowią one istotną klasę substancji

powodujących skażenie środowiska naturalnego, co przy oddziaływaniu długoterminowym negatywnie wpływa na zdrowie człowieka. Dodatkowo, niektóre złowne pochodne związków siarki klasyfikowane są jako substancje drażniące i toksyczne o znacznym potencjale mutagennym i rakotwórczym (Rumchev et al., 2004; Curtis et al., 2006). Użyteczne właściwości fizykochemiczne tej grupy związków spowodowały jednak, iż szeroka gama szkodliwych dla środowiska związków chemicznych została zaprojektowana i wdrożona do zastosowań przemysłowych. Z drugiej strony, zanieczyszczenia takie jak siarkowodór lub dwutlenek węgla są stale obecne w gazach pochodzenia naturalnego (biogenicznego).

Atrakcyjną alternatywą dla powszechnie stosowanych przemysłowych cieczy ekstrakcyjnych jest sulfolan ($C_4H_8SO_2$) - antropogeniczne medium siarkowoorganiczne, które jest szeroko rozpowszechnione w przemyśle, głównie ze względu na swoje unikatowe właściwości fizykochemiczne. Sulfolan wykorzystywany jest w cyklu zamkniętym, głównie jako rozpuszczalnik w procesach ekstrakcji w układach ciecz-ciecz oraz ciecz-ciało stałe, a także w procesie usuwania gazów o $pH < 7$ (tzw. kwaśnych) ze strumienia gazu ziemnego. W standardowych warunkach pracy czysty sulfolan uważany jest za związek trwały, który nie zwiększa korozji materiałów stalowych. W temperaturze około $170-180^{\circ}C$ dochodzi do rozkładu sulfolanu, podczas którego wydziela się SO_2 i tworzy się korozyjne środowisko H_2SO_3 .



W zamkniętym cyklu przemysłowym sulfolan nie jest uważany za związek niebezpieczny, jednak zwiększona korozja instalacji przemysłowych może powodować niekontrolowane zanieczyszczenie gruntu oraz wód podziemnych. Podkreślić należy, iż w dostępnej literaturze brakuje danych eksperymentalnych dotyczących wpływu wybranych parametrów, takich jak zawartość tlenu, wody oraz soli na szybkość korozji w środowisku sulfolanu - agresywne reagenty mogą bezpośrednio wpływać na przyspieszenie zjawiska korozji materiałowej obserwowanej w środowisku reakcji.

Głównym celem badań prowadzonych na stali węglowej AISI 1010 oraz stali nierdzewnej AISI 304L była wstępna analiza wybranych czynników, które potencjalnie wpływać mogą na szybkość korozji w rozpuszczalniku o niskim przewodnictwie, w tym przypadku sulfolanie. Monitorowanie określonych parametrów umożliwia

określenie trendów (podobieństw i różnic), ogólnych i lokalnych mechanizmów korozji. Prezentowane badania pilotażowe służą opracowaniu wydajnych metod detekcji procesów korozyjnych w cieczach przemysłowych o niskim przewodnictwie, głównie przy użyciu technik elektrochemicznych.

2. Część literaturowa

2.1. Lotne związki organiczne

Ekspansja przemysłowa i rolnicza, a także rozbudowa obszarów miejskich sprawia, iż współczesna cywilizacja staje w obliczu globalnego wzrostu polutantów w atmosferze. Lotne związki organiczne reprezentują jedną z największych grup zanieczyszczeń powietrza i definiowane są jako substancje, które w temperaturze 293,15 K wykazują prężność par nie mniejszą niż 10 Pa, względnie posiadają analogiczną lotność w szczególnych warunkach użytkowania (Dyrektywa 2010/75/U). Substancje te, wraz z lotnymi związkami nieorganicznymi oraz zapachowymi (tzw. odorami), postrzegane są jako bezpośrednie zagrożenie dla fauny i flory oraz człowieka (Golhosseini et al., 2013; Huang et al., 2016). Do LZO najczęściej zaliczamy alkany, węglowodory aromatyczne, aldehydy, ketony, kwasy karboksylowe, estry, etery, aminy, tiole, sulfidy, nityle oraz antropogeniczne pochodne azotu i siarki, a także substancje pół-lotne. Długotrwała ekspozycja na LZO, które wykazuje ogólną toksyczność, wywołuje zaburzenia homeostazy oraz klasyfikowane są jako czynniki mutagenne i kancerogenne (Kampa, Castanas, 2008; Sobrak, 2014). Źródłem lotnych związków organicznych może być działalność antropogeniczna związana z rozwojem cywilizacji (m.in.: przemysł spożywczy, chemiczny, paliwowy, metalurgiczny, papierniczy, obiekty zagospodarowania odpadów komunalnych) oraz emisja biogeniczna stanowiąca naturalną aktywność naszej planety (m.in.: produkty uboczne pochodzące z przekształceń materii organicznej, wybuchy wulkanów, pożary lasów itp.) (Atkinson and Arey, 2003; Hu et al., 2016). Podwyższona zawartość LZO w powietrzu rejestrowana jest obecnie na całym globie. Pomiary potwierdzają obecność LZO w morzach na całym świecie, a ich zwiększone stężenia odnotowuje się również wśród flory porastającej rejony szlaku prowadzącego na Mount Everest, w powietrzu Antarktydy, w basenie Morza Śródziemnego oraz w Europie Północnej. Oznacza to, że generowane przez człowieka zanieczyszczenia organiczne znacząco się rozprzestrzeniają i sięgają już miejsc uznawanych dotychczas za wolne od skażeń (Pérez et al., 2016; Ras-Mallorquí et al., 2007).

| Emisja poszczególnych zanieczyszczenia [w tysiącach ton] | 2000 | 2005 | 2010 | 2015 | 2016 | 2017 |
|---|-------------|-------------|-------------|-------------|-------------|-------------|
| Niemetanowe lotne związki organiczne | 963 | 962 | 963 | 900 | 930 | 948 |
| Źródła antropogeniczne | 732 | 721 | 712 | 641 | 674 | 691 |
| Przyroda | 231 | 241 | 251 | 259 | 256 | 277 |
| Metan | 2 125 | 2 140 | 2 055 | 2 001 | 1 979 | 1 977 |

Tabela 1. Całkowita emisja niemetanowych lotnych związków organicznych oraz metanu w Polsce w latach 2000-2017 (dane podane przez Główny Urząd Statystyczny).

Według raportu, opublikowanego w 2019 roku przez Główny Urząd Statystyczny, który dotyczy ochrony środowiska, emisja niemetanowych lotnych związków organicznych w 2017 r. wykazywała tendencję spadkową w porównaniu do dekady 2000-2010, przy jednoczesnym niewielkim wzroście emisji w latach 2015-2016. Największa emisja niemetanowych lotnych związków organicznych pochodziła z procesów związanych z zastosowaniem rozpuszczalników (ok. 30%), procesów spalania poza przemysłem (17%) oraz rolnictwa (15%) i transportu drogowego (12%). Według Krajowego Ośrodka Bilansowania i Zarządzania Emisjami całkowita krajowa emisja metanu wyniosła w 2017 r. ok. 2 mln ton, co stanowi 12% całkowitej krajowej emisji gazów cieplarnianych. Głównym źródłem emisji metanu w Polsce w 2017 r. były, podobnie jak w latach ubiegłych, m.in.: emisja lotna z paliw (40%, w tym kopalnie podziemne – 34%, emisje z wydobycia, przerobu i dystrybucji ropy naftowej i gazu - 5%), rolnictwo (29%, w tym 26% procesy związane z fermentacją jelitową) oraz odpady (23%). W 2017 r. największą emisję metanu odnotowano w województwie śląskim (663 tys. ton), co stanowiło ok. 34% całkowitej krajowej emisji metanu.

2.2. Odory

Wyjątkowo uciążliwymi substancjami organicznymi i nieorganicznymi są odory, czyli związki, których zapach zarejestrowany za pomocą receptorów węchowych klasyfikowany jest jako nieprzyjemny. Do substancji złowonnych zalicza się przede wszystkim związki azotu (np. aminy, indol, skatol), związki siarki (np. zredukowane związki siarki, (di)siarczki dimetylu, merkaptan metylu, siarkowodór), lotne kwasy organiczne oraz fenol i jego pochodne (Szyrkowska et al., 2009; Krzyżewska, Kozarska, 2016).

Występowanie odorów powiązane jest najczęściej z działalnością rolniczą, hodowlą zwierząt, zakładami przetwórstwa ryb oraz z obiektami gospodarki komunalnej (oczyszczalnie ścieków, kompostownie, składowiska odpadów komunalnych). Emisja odorów przyczynia się nie tylko do spadku wartości niektórych gruntów lub nieruchomości, ale w szczególności do pogorszenia stanu zdrowia okolicznej ludności. Ze względu na negatywne skutki zdrowotne oraz uciążliwość zapachową wywoływaną przez odory (m.in. LZO), konieczne są regulacje prawne, które zwiększają bezpieczeństwo i ochronę środowiska naturalnego (Jachnik, 2017).

2.3. Regulacje prawne emisji LZO i odorów

W kontekście jakości powietrza, substancje złowonne stanowią zasadniczy problem, który sygnalizowany jest przez społeczeństwo. Pierwsze zapisy dotyczące ochrony atmosfery pojawiły się w Unii Europejskiej w latach osiemdziesiątych XX w. i obejmowały głównie emisję siarki oraz cząstek zawieszonych (Jachnik, 2017). Obowiązujące w Polsce przepisy prawne klasyfikują substancje złowonne jako uciążliwe dla ludzi, nie uznają ich jednocześnie jako związki szkodliwe dla zdrowia. Aktualne rozporządzenia, które odnosząc się do występowania dozwolonych wielkości stężeń substancji toksycznych w powietrzu dotyczą przede wszystkim zanieczyszczeń emitowanych przez przemysł oraz komunikację (rozporządzenie Ministra Środowiska z 2008 r. w sprawie dopuszczalnych poziomów niektórych substancji w powietrzu, alarmowych poziomów niektórych substancji w powietrzu oraz marginesów tolerancji dla dopuszczalnych poziomów niektórych substancji, rozporządzenie w sprawie oceny poziomów substancji w powietrzu [Dz. U. z 2008 r. Nr 47 poz. 281]), lub występujących

w miejscach pracy (rozporządzenie Ministra Pracy i Polityki Społecznej z dnia 29 listopada 2002 r. w sprawie najwyższych dopuszczalnych stężeń i natężeń czynników szkodliwych dla zdrowia w środowisku pracy [Dz. U. z 2002 r. Nr 217 poz. 1833, z późniejszymi zmianami – Dz. U. z 2005 r. Nr 212 poz. 1769, Dz. U. z 2007 r. Nr 161 poz. 1142, Dz. U. z 2009 r. Nr 105 poz. 873, Dz. U. z 2010 r. Nr 141 poz. 950]. Rozporządzenie Ministra Gospodarki z 16 stycznia 2007 r. reguluje natomiast wymagania dotyczące emisji LZO, które powstają jako dodatki do rozpuszczalników organicznych w niektórych farbach i lakierach [Dz.U. z 2013 r. poz. 1569]. W Rozporządzeniu Ministra Rolnictwa i Gospodarki Żywnościowej z dnia 7 października 1997 r., które odnosi się do warunków technicznych, jakie powinny spełniać budynki rolnicze oraz ich usytuowanie [Dz. U. z 2014 r. poz. 81, z późn. zm.] opisany został obowiązek przechowywania zwierzęcych odchodów płynnych w szczelnie zamkniętych zbiornikach w celu ograniczenia emisji odorów i amoniaku. Rozporządzenie Ministra Infrastruktury z dnia 12 kwietnia 2002 r. dotyczące warunków technicznych, jakie powinny spełniać budynki oraz regulujące ich usytuowanie [Dz. U. z 2015 r. poz. 1422], określa minimalną odległość rozmieszczenia budynków inwentarskich od mieszkalnych, która wynosi co najmniej 8 metrów. Kolejne Rozporządzenie Ministra Środowiska z dnia 26 stycznia 2010 r. dotyczące wartości referencyjnych dla wybranych substancji w powietrzu [Dz. U. z 2010 r. Nr. 16, poz. 87] podaje wartości odniesienia dla niektórych substancji zaliczanych do odorantów (w tym amoniaku i siarkowodoru) (Perszewska et al., 2012; Grzelka et al., 2018). Cytowane akty prawne wskazują, iż stale podejmowane są próby ograniczania szkodliwego wpływu substancji złoonych, zarówno na poziomie ustawodawstwa krajowego, jak i Unii Europejskiej.

Rosnąca świadomość społeczeństwa w zakresie jakości powietrza oraz konieczność podejmowania działań na rzecz ochrony środowiska, wymuszona międzynarodowymi zobowiązaniami, jest główną siłą napędową wprowadzania rygorystycznych przepisów regulujących uwalnianie LZO i odorów do atmosfery. Przestrzeganie przepisów dotyczących ochrony środowiska wymaga stałego udoskonalania technologii przemysłowych w zakresie redukcji emisji trujących gazów o niskiej masie cząsteczkowej oraz stymuluje rozwój opłacalnych ekonomicznie i ekologicznych procedur, które będą ograniczać zanieczyszczenia. W związku z tym, pojawia się konieczność udoskonalenia procesów oczyszczania powietrza z mieszaniny LZO oraz odorów (Nielsen et al., 2007; Estrada et al., 2012; Lahel et al., 2016).

2.3.1. Metody oceny zapachu

Regulacje prawne dotyczące emisji zanieczyszczeń do atmosfery wymusiły opracowanie skutecznych technik analizy i metod oceny uciążliwości zapachowej odorów oraz LZO w próbkach gazowych. Percepcja zapachów jest subiektywna i zależy od indywidualnych cech człowieka. Wyczuwanie zapachu odbywa się w receptorach węchowych, gdzie powstają odpowiednie impulsy elektryczne, których przekazanie do mózgu wywołuje specyficzne wrażenie węchowe. Podjęte badania przyczyniły się do opracowania przybliżonych modeli mechanizmów, które rządzą zmysłem powonienia. Za identyfikację genów receptorów węchowych oraz odkrycia dotyczące organizacji narządu węchu Richard Axel i Linda Buck otrzymali w 2004 roku Nagrodę Nobla z dziedziny fizjologii i medycyny (Białaczewski, 2005).

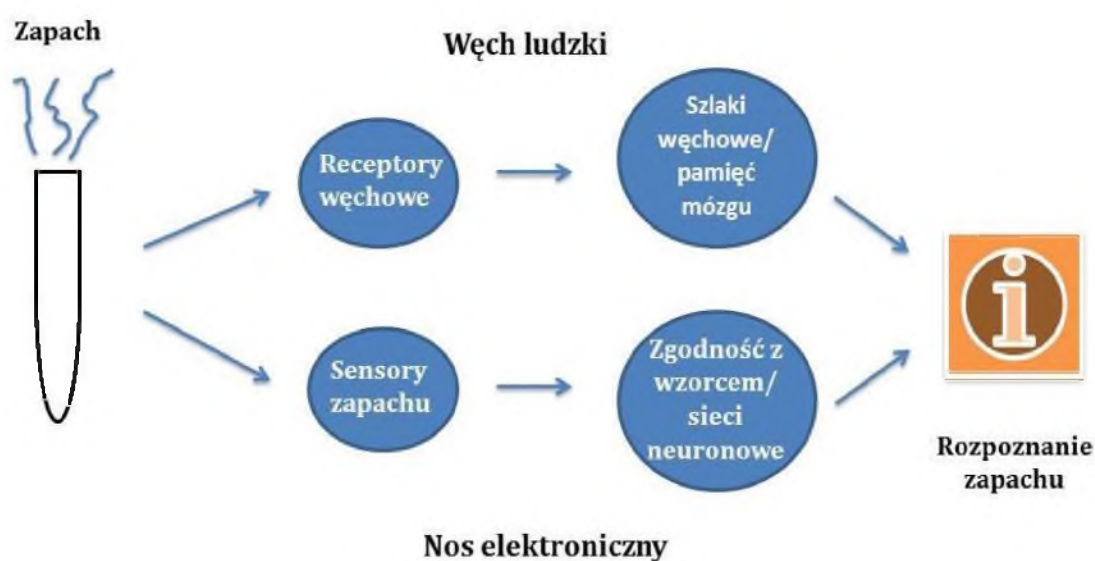
Aktualnie do określenia stężenia odorów w próbce gazowej wykorzystuje się metodę sensoryczną opisaną w polskiej normie (PN-EN 13725:2007), która jest tłumaczeniem normy europejskiej (EN 13725:2003) – co pozwala na ocenę i porównanie emisji zapachowych w krajach Unii Europejskiej (Sówka, 2011). Opisana w normie metoda olfaktometrii dynamicznej polega na oznaczaniu stężenia zapachowego próbek gazowych przez wyselekcjonowaną grupę ludzi (tzw. probantów) w odniesieniu do rozcieńczonych próbek wzorców. Za próg węchowej wyczuwalności uznaje się stężenie, przy którym zapach jest wyczuwany przez 50% testerów. Jako substancję wzorcową stosuje się *n*-butanol o stężeniu 123 mg·L⁻¹. Jednostkę stężenia zapachowego oznacza się symbolem o_{UE}·m⁻³. Indeks dolny E oznacza, że stężenie wyznaczono zgodnie z metodyką zawartą w normie europejskiej. Zapach ocenia się również na podstawie jego intensywności, czyli stężenia odoranta we wdychanym powietrzu oraz przy pomocy tzw. jakości hedonicznej, która wskazuje, czy dany zapach wywołuje przyjemne czy nieprzyjemne wrażenie węchowe (Sówka, 2011).

2.3.2. Elektroniczny nos

Subiektywne odczucie ludzkiego zmysłu węchu oraz jego zależność od nastroju lub osobistych preferencji poszczególnych jednostek sprawiają, iż poszukiwane są metody, które zapewnią obiektywną i precyzyjną ocenę odorantów czy aromatów emitowanych

przez różnorodne gałęzie przemysłu. W tym celu konstruowane są sensory gazów zdolne do identyfikacji oraz określenia jakościowego i ilościowego lotnych substancji, które pobudzają komórki nabłonka węchowego (Krzyżewska, Kozarska, 2016).

Jednym z rozwiązań praktycznych, które może znaleźć potencjalne zastosowanie przemysłowe jest nos elektroniczny. E-nos to mobilne urządzenie zbudowane z układu selektywnych sensorów gazowych, których sygnał przetwarzany jest technikami sztucznej inteligencji np. przez sieci neuronowe. Detektor wyposażony jest w system porównawczo – referencyjny, który zdolny jest do identyfikacji prostych, jak i złożonych substancji zapachowych. Elektroniczne nosy składają się z kilku niezależnych elementów: systemu pobierania próbek, złożonego zestawu czujników chemicznych, bazy danych, gdzie wyniki analiz są gromadzone, porównywane oraz uśredniane, a także systemu identyfikacji i prezentacji wyników końcowych. Do najczęściej stosowanych metod klasyfikacji należą: analiza głównych składowych oraz sztuczna sieć neuronowa (Gębicki et al., 2014). Na rysunku 1 w uproszczony sposób porównano działanie węchu ludzkiego z działaniem elektronicznego nosa:



Rysunek 1. Porównanie węchu ludzkiego z elektronicznym nosem (na podstawie Craven et al., 1996).

Uwzględniając specyfikę elektronicznych nosów, wykazać można, iż działanie tych urządzeń może być skutecznym uzupełnieniem obecnych technik pomiaru zapachów

w porównaniu do innych technik analitycznych, w szczególności analizy sensorycznej (Szulczyński et al., 2017).

2.4. Wpływ LZO i odorów na środowisko

Organiczne zanieczyszczenia powietrza, które zawierają siarkę i azot oraz ich metabolity, powodują powstawanie w troposferze, czyli najniższej warstwie atmosfery ziemskiej (10-18 km wysokości) tzw. smogu fotochemicznego. Ten typ smogu tworzy się przede wszystkim latem, przy wysokiej temperaturze i niskiej wilgotności, kiedy w powietrzu znajdują się duże stężenia tlenków azotu (NO_x), tlenków siarki (SO_x), tlenku węgla (II) oraz węglowodorów. W obecności światła związki te generują wtórne zanieczyszczenia powietrza, np. ozon oraz toksyczne aerozole organiczne, np. azotan peroksyacetylu. Ozon występuje naturalnie w warstwie zwanej stratosferą, gdzie chroni Ziemię przed promieniowaniem ultrafioletowym - jego obecność w troposferze przyczynia się do powstawania efektu cieplarnianego. Fotoutlenianie LZO, które zawierają w swojej budowie chlor powoduje redukcję ozonu w stratosferze, co przyczynia się do powiększania dziury ozonowej (Atkinson, 2000; Cetin et al., 2003).

2.5. Wpływ LZO i odorów na organizmy żywe

Zwiększone stężenie lotnych związków organicznych w powietrzu skutkuje zaburzeniami homeostazy, a także wzrostem zachorowalności oraz śmiertelności organizmów żywych (Rumchev et al., 2004; Curtis et al., 2006). Polutanty emitowane do atmosfery przyczyniają się każdego roku do wystąpienia zwiększonej liczby ataków astmy, zapaleń oskrzeli wśród dzieci i dorosłych, spadku ogólnej aktywności życiowej oraz wzrastającej liczby przedwczesnych zgonów (Atkinson, 2000). Długotrwałe przebywanie w obecności substancji złośliwych powodować może nudności, wymioty oraz reakcje alergiczne. Do najczęściej odnotowywanych objawów narażenia na działanie LZO należą m.in.: zmiany w układzie oddechowym, krwiotwórczym, nerkach, zmiany wątrobowe oraz podrażnienie błon śluzowych. Znane są także przypadki hospitalizacji osób, u których doszło do zawału na skutek długotrwałej ekspozycji na LZO (Cyprowski, Krajewski, 2003).

Według danych statystycznych Europejskiej Agencji Ochrony Środowiska, w Polsce prawie 50 tysięcy osób umiera rocznie przedwcześnie z powodu narażenia na zanieczyszczenia powietrza. Jak donosi raport Światowej Organizacji Zdrowia z 2016 roku około 3 mln przedwczesnych zgonów wywołanych zostało zanieczyszczeniami powietrza, których bezpośrednią przyczyną były m.in.: choroby niedokrwienne serca, udary mózgu, ostra niewydolność oddechowa spowodowana przewlekłą obturacyjną chorobą płuc oraz rak płuc. Szacuje się, że ekonomiczne koszty zanieczyszczenia powietrza wynoszą ok. 100 mld złotych rocznie (wg Polskiej Izby Ekologii, 2018).

| Rodzaj zanieczyszczenia | Zawartość w atmosferze [mg/dzień] | Toksyczność |
|-------------------------|--------------------------------------|-------------|
| Aceton | 2,6 | kancerogeny |
| Benzen | 2 | kancerogeny |
| 1-butanol | 31,8 | toksyczny |
| Cykloheksan | 38,8 | kancerogeny |
| 1,2-dichloroetan | 18,7 | kancerogeny |
| DMSO | 6,8 | toksyczny |
| Etanol | 2,8 | toksyczny |
| Ksylen | 21,7 | mutageny |
| Metanol | 30 | kancerogeny |
| Octan propylu | 14,7 | szkodliwy |
| Sulfolan | 1,6 | mutageny |

Tabela 2. Wybrane LZO stosowane w z przemyśle farmaceutycznym wraz z ich granicą toksyczności (na podstawie Gopinath et al., 2018).

Powyższe dane wskazują iż, prace nad udoskonaleniem istniejących metod oczyszczania powietrza z LZO są niezbędne z punktu widzenia ochrony środowiska oraz profilaktyki zdrowotnej, która ma na celu zmniejszenie ilości zachorowań wywoływanych przez LZO.

2.6. Metody eliminacji LZO i odorów z powietrza

Skuteczna eliminacja lotnych związków organicznych oraz odorów pochodzących z przemysłowych gazów odlotowych jest procesem złożonym ze względu na bardzo niskie progi wykrywalności tych toksycznych substancji. Technologie neutralizacji i usuwania mieszaniny lotnych związków organicznych z powietrza można podzielić na trzy główne kategorie: metody fizyczne, chemiczne i biologiczne (schemat 1). Zasadniczo wyróżnia się dwie techniki usuwania zanieczyszczeń powietrza (zwłaszcza LZO) z gazów przemysłowych, zależnie od rodzaju zastosowanych procedur. Pierwsza z nich obejmuje transfer i/lub koncentrację zanieczyszczeń w fazie ciekłej (kondensacja, absorpcja lub scrubbing) lub w fazie stałej (adsorpcja). Druga z metod wiąże się z rozkładem (dekompozycją) cząsteczek poprzez termiczne lub katalityczne utlenianie, spalanie lub degradację zanieczyszczeń przez mikroorganizmy z wytworzeniem nieszkodliwych produktów ubocznych (Smet and van Langenhove, 1998; Spigno et al., 2003).



Schemat 1. Metody oczyszczania powietrza z LZO i odorów.

Przemysłowe gazy odpadowe, które poddawane są obróbce za pomocą kosztownych metod fizykochemicznych, zużywają znaczne ilości chemikaliów i generują równocześnie

odpady poprocesowe, które nadal wymagają utylizacji. Oczyszczanie gazów odlotowych, które zawierają niskie stężenie lotnych związków organicznych i nieorganicznych za pomocą metod biologicznych nie wymaga wysokich nakładów inwestycyjnych oraz operacyjnych, zapewniając przy tym skuteczność oczyszczania oraz ochronę środowiska. Dzięki zastosowaniu procedur opartych na naturalnej zdolności mikroorganizmów do degradacji substancji zapachowych oraz toksycznych zanieczyszczeń przemysłowych i komunalnych, oczyszczanie odbywa się w relatywnie łagodnych warunkach procesowych – zazwyczaj w temperaturze otoczenia i ciśnieniu atmosferycznym) (Attaway et al., 2001; Kasperczyk and Urbaniec, 2015; Horel and Schiewer, 2016).

2.6.1. Fizyczne metody oczyszczania powietrza

2.6.1.1. Absorpcja

Usuwanie lotnych zanieczyszczeń przy pomocy absorpcji może odbywać się na dwa sposoby. Pierwszy z nich polega na wydzieleniu zanieczyszczeń poprzez rozpuszczenie ich w fazie ciekłej. W tym celu używa się połączonych szeregowo płuczek wypełnionych roztworem alkaliów (np. wodorotlenku sodu, wodorotlenku wapnia) lub roztworem o odczynie kwasowym. Doboru rozpuszczalnika dokonuje się uwzględniając rodzaj substancji, które mają zostać zaabsorbowane. Druga z metod polega na przeprowadzeniu reakcji chemicznej między polutantem a absorbentem. Do najczęściej używanych utleniaczy należą m.in.: nadtlenek wodoru, chloran (I) sodu lub ozon. W przypadku absorpcji, jakość deodoryzacji zależna jest od wielkości transferu masy do fazy ciekłej, która bezpośrednio zależy od rozpuszczalności substancji wchodzących w skład oczyszczanej mieszaniny - niezbędny jest również odpowiedni czas ekspozycji zanieczyszczeń z cieczą. Wada tej metody polega na generowaniu agresywnych chemicznie produktów ubocznych, które należy dodatkowo zneutralizować, przy jednoczesnej obniżonej zdolności do usuwania LZO o odmiennych właściwościach fizykochemicznych (Szyrkowska et al., 2009).

2.6.1.2. Adsorpcja

Adsorpcja, podobnie jak absorpcja, służy do wydzielenia zanieczyszczeń ze strumienia gazów przemysłowych (poprocesowych). Wyróżniamy adsorpcję fizyczną (zanieczyszczenia wiązane są na powierzchni adsorbenta) oraz chemisorpcję (między adsorbentem a adsorbentem tworzą się wiązanie chemiczne). Generalnie, technika ta wymaga użycia adsorbentów o dużej powierzchni właściwej, dlatego też do najważniejszych i najczęściej wykorzystywanych adsorbentów nieorganicznych i mineralnych należą: węgiel aktywny, węglany, tlenek glinu, włókniste materiały jonowymienne, sita molekularne, zeolity oraz żywice jonowymienne. Wydajność adsorpcji zależy od transferu masy, temperatury, ciśnienia oraz wilgotności oczyszczanych gazów odlotowych. Zakłada się, iż wilgotność przekraczająca 60% powoduje osłabienie właściwości sorpcyjnych adsorbentów, zwłaszcza węgla aktywnego. Zaletą metody adsorpcyjnej jest efektywne oczyszczanie mieszanin lotnych związków organicznych. Do głównych wad zaliczyć można konieczność częstej regeneracji i wymiany adsorbentów. Przykładowo, węgiel aktywny po pewnym czasie ulega dezaktywacji, a jego regeneracja jest czasochłonna, kosztowna i prowadzi do powstawania produktów ubocznych, które wymagają utylizacji (Kulikowska, 2009).

2.6.2. Chemiczne metody oczyszczania powietrza

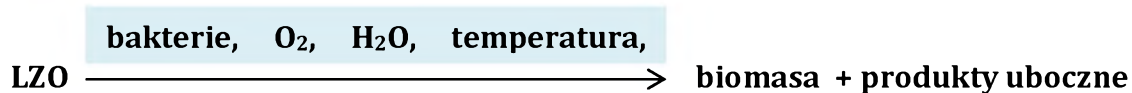
2.6.2.1. Katalityczne i fotokatalityczne utlenianie LZO i odorów

Proces katalitycznego utleniania LZO to metoda zbliżona do spalania termicznego, z tym, że proces odbywa się w znacznie niższych temperaturach. W uproszczeniu, utlenianie polega na przekształcaniu gazowych polutantów w proste związki nieorganiczne. Skuteczność utleniania zanieczyszczeń zależy od aktywności zastosowanego katalizatora, jego masy oraz sposobu i czasu przygotowania - najczęściej stosowanymi katalizatorami są metale szlachetne, takie jak platyna, pallad i rod. W celu zwiększenia powierzchni właściwej katalizatora stosuje się modyfikacje nośnikami. Uwzględniając koszt pozyskania wymienionych metali stale poszukiwane są ich tańsze zamienniki takie jak: tlenki miedzi, kobaltu, żelaza, molibdenu, niklu, lub cynku, które osadzone są na nośnikach lub domieszkowane metalami szlachetnymi. Obecnie,

w technice katalitycznego utleniania LZO coraz częściej stosuje się tzw. fotokatalizatory, np. tlenek tytanu (IV), który charakteryzuje się wysoką stabilnością i potencjałem utleniającym oraz niską ceną. Aktywacja fotokatalizatorów zachodzi pod wpływem promieniowania o długości fali mieszczącej się w zakresie promieniowania UV. Niestety, jedynie 3-4% wykorzystywanego w procesie fotokatalizy promieniowania stanowi promieniowanie słoneczne, zaś użycie lamp UV wpływa na zwiększone zużycie energii, co z kolei przekłada się na zwiększenie kosztów całego procesu. Zastosowanie odpowiednio dobranego katalizatora sprawia, iż wydajność procesu może dochodzić nawet do 100% - powyższa technika jest opłacalna ekonomicznie oraz daje dobre rezultaty oczyszczania gazów odlotowych. Z drugiej strony, ciągły kontakt katalizatora z zanieczyszczeniami może powodować jego zatrucie i konieczności kosztownej wymiany lub regeneracji (Szyrkowska et al., 2009; Kwaśny, Balcerzak, 2014).

2.6.3. Biologiczne metody oczyszczania powietrza

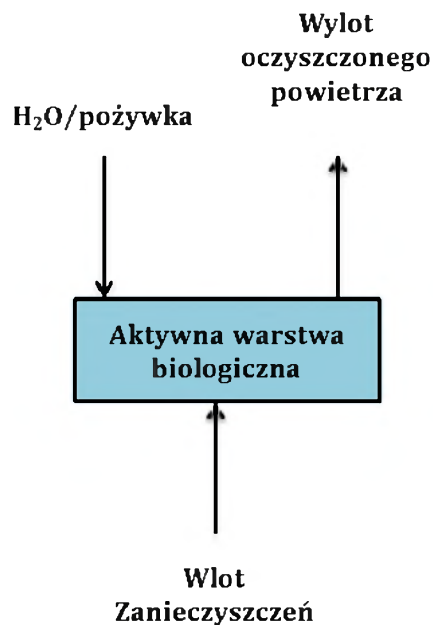
Biologiczny rozkład zanieczyszczeń jest procesem, który w naturalny sposób zachodzi w przyrodzie - niezależnie od działań człowieka. Metody, których fundamentem są procesy biodegradacji lotnych zanieczyszczeń odgrywają znaczącą rolę wśród technik oczyszczania powietrza. Zastosowanie drobnoustrojów w procesie biologicznego rozkładu polutantów przy jednoczesnym zapewnieniu im optymalnych warunków rozwoju zwiększa efektywność oczyszczania powietrza. Ogólnie, w biologicznej degradacji LZO i odorów stosuje się trzy główne typy instalacji, do których należą: biofiltry, bioskrubery oraz bioreaktory trójfazowe.



Schemat 2. Uproszczony zapis procesu biodegradacji.

2.6.3.1. Biofiltracja

Biofiltracja to ciągły proces polegający na oczyszczaniu powietrza z zanieczyszczeń pochodzących z gazów odlotowych, gdzie eliminacja polutantów odbywa się przy użyciu biofiltrów, które zbudowane są przede wszystkim z biofilmu utworzonego przez mikroorganizmy zasiedlające porowate wypełnienie (złoże). Materiał filtracyjny, na którym w procesie immobilizacji osadzają się bakterie, może być zarówno pochodzenia naturalnego jak i sztucznego. Do najpopularniejszych wypełnień należą: komposty, torf, gleba, słoma, chrust, żużel wulkaniczny, polistyren piankowy, kruszywo ceramiczne, kulki szklane i polistyrenowe. Efektywną filtrację osiągnąć można stosując mieszaninę powyższych materiałów, które uzupełnia się dodatkowo surowcami ulepszającymi złożę, takimi jak: kora, korzeń wrzośca, perlit, czy troostyt (Karcz, Osóch, 2009). Proces biofiltracji przebiega w kilku etapach. W pierwszym z nich gazowe zanieczyszczenia docierają do powierzchni zwilżonego złoża zasiedlonego bakteriami zdolnymi do rozkładu określonych polutantów, gdzie zostają zaadsorbowane i pochłonięte przez mikroorganizmy kolonizujące złożę. Etap biologicznego utlenienia poprzedza transformację polutantów w związki, które biorą udział w oddychaniu tlenowym bakterii. Degradacja LZO odbywa się wewnątrz komórek mikroorganizmów, gdzie związki wielkocząsteczkowe hydrolizowane są przy pomocy enzymów wydzielanych przez bakterie. Polutanty mogą przenikać do wnętrza komórki na dwa sposoby. Jeden z nich polega na wnikaniu rozpuszczonych w wodzie związków chemicznych przez błony półprzepuszczalne na zasadzie dyfuzji swobodnej lub wspomaganej w procesie osmozy. Kolejna metoda wykorzystuje powinowactwo substancji lipofilowych do lipidów lub fosfolipidów budujących błony komórkowe. Zasadniczo, proces biodegradacji byłby utrudniony bez katalizatorów (enzymów), pod wpływem których zaadsorbowane polutanty przekształcane są w substancje przyjazne dla środowiska - podczas bioremediacji zanieczyszczenia degradowane są głównie do dwutlenku węgla i wody, a dodatkowym produktem ubocznym jest biomasa, którą można wykorzystać jako nietoksyczny kompost. Przeprowadzone badania wskazują, iż łatwiej zachodzi biodegradacja związków zawierających połączenia tlenowe, w porównaniu do węglowodorów pierścieniowych (cyklicznych) i ich pochodnych (np. aniliny i styrenu). W zasadzie, skuteczność oczyszczania gazów (w przedziale od 40 do 100%) zależy jest od rodzaju zanieczyszczeń.



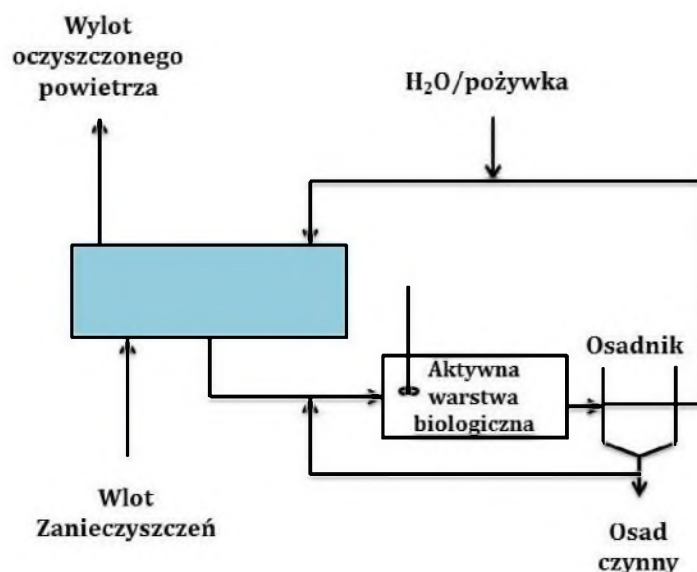
Rysunek 2. Schematyczna budowa biofiltra (na podstawie Findlay et al., 1996).

Biofiltracja wykorzystywana jest w różnych gałęziach przemysłu chemicznego, paliwowego czy spożywczego m.in. w zakładach przetwórstwa starych olejów, w fabrykach klejów, lakierniach, odlewniach, smażalniach ryb, wędzarniach, ubojniach, palarniach kawy i kakao lub fabrykach tytoniu (Chmiel, et al., 2005; Lebrero et. al., 2014; Kauselya et. al., 2015). Szczególne zastosowanie biofiltracji dotyczy składowisk odpadów, kompostowni, a przede wszystkim oczyszczalni ścieków komunalnych i przemysłowych. Kompostowanie czy fermentacja metanowa odpadów organicznych wiąże się z powstawaniem odorów, których stężenie często przekracza $180\ 000\ \text{ou}\cdot\text{m}^{-3}$. Do najbardziej nieprzyjemnych związków odorogennych powstałych z odpadów należą amoniak oraz siarkowodór (Kwarciak-Kozłowska, Bańka, 2014). Stosowanie biofiltrów przy obróbce odpadów jest korzystne ze względu na niskie koszty, zarówno kapitałowe jak i operacyjne. Możliwe jest wydajne oczyszczanie dużych ilości odorów o małych stężeniach, a podczas procesu nie powstają odpady wtórne. Dodatkowym atutem jest możliwość stosowania różnych materiałów filtracyjnych oraz różnorodnych szczepów mikroorganizmów, a także ponowne zagospodarowanie zużytego w procesie technologicznym materiału filtracyjnego. Niestety, biofiltracja ma również swoje ograniczenia, do których należą m.in.: pogorszenie wydajności podczas oczyszczania polutantów o znacznej koncentracji, trudności w kontrolowaniu wilgotności i pH procesu

oraz podatność na blokowanie porów złoża przez cząsteczki o dużej średnicy. Ponadto, niektóre zanieczyszczenia mogą być toksyczne dla populacji mikroorganizmów zasiedlających biofiltr. Podkreślić należy, iż biofiltry wymagają długiego okresu adaptacji drobnoustrojów do biodegradacji LZO, która może trwać tygodniami lub nawet miesiącami (Dziaczek, Wieczorek, 2013; Kwarciak-Kozłowska, Bańka, 2014).

2.6.3.2. Bioskrubery

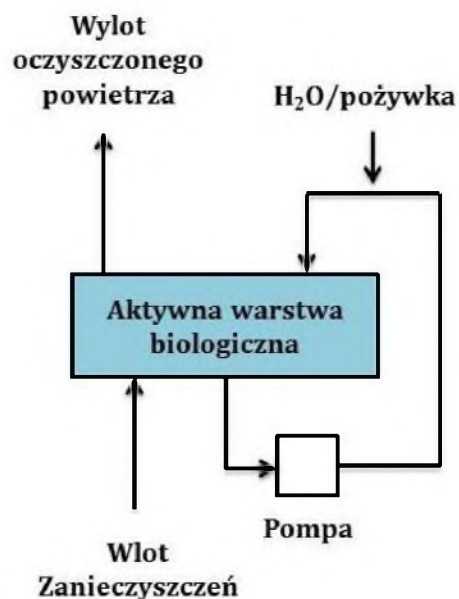
Bioremediacja zanieczyszczeń w fazie gazowej przy pomocy bioskruberów odbywa się również przy udziale populacji mikroorganizmów, które zwyczajowo nanosi się na wypełnienie, takie jak: szkło, ceramika, metale lub tworzywa sztuczne. Dodatkowo, florę bakteryjną rozprasza w całej objętości fazy ciekłej. Zasadniczą różnicą odróżniającą bioskrubery od biofiltrów jest fakt separacji procesu absorpcji gazu od biodegradacji. Proces absorpcji może przebiegać w kolumnach upakowanych złożem lub wieżach natryskowych. Bioskrubery składające się z warstwy mikroorganizmów osadzonych na materiale filtracyjnym działają podobnie jak biofiltry, z tą różnicą, iż charakteryzują się one większą zdolnością do oczyszczania lotnych związków organicznych o wyższych stężeniach. W efekcie zmniejsza się wymagana powierzchnia użytkowa instalacji, a co za tym idzie, obniżają się koszty związane z jej budową i eksploatacją. Generalnie, bioskrubery lepiej sprawdzają się w procesach eliminacji H_2S i NH_3 czy halogenopochodnych alkilowych lub arylowych. Podkreślić należy, iż kwasy powstające podczas usuwania zanieczyszczeń mogą być szkodliwe dla warstwy biologicznej, która znajduje się w standardowych biofiltrach, co stanowi zagrożenie dla mikroorganizmów zasiedlających bioskrubery. Niewątpliwą zaletą tej metody jest możliwość usuwania zanieczyszczeń o wyższych stężeniach w porównaniu z klasycznymi biofiltrami oraz relatywnie prosta kontrola parametrów procesu m.in: pH oraz przepływ oczyszczanych gazów. Do wad bioskruberów zaliczyć można znaczne zużycie wody podczas degradacji zanieczyszczeń niepolarnych, a także wysokie koszty inwestycyjne i eksploatacyjne (Warych, 2001; Pawłowska, Zdeb, 2009).



Rysunek 3. Budowa bioskrubera (na podstawie Findlay et al., 1996).

2.6.3.3. Kompaktowe bioreaktory trójfazowe - koncepcja

Kolejnym typem instalacji służącej do biologicznego usuwania zanieczyszczeń gazowych są kompaktowe bioreaktory trójfazowe. W tym typie aparatury mikroorganizmy kolonizujące złożo osadzone są na specjalnym wypełnieniu np. na pierścieniach Ralu lub pierścieniach Raschiga. Po stałym złożu, cienkim filmem spływa faza ciekła, która ma za zadanie zwilżać warstwę biologiczną. Gazowe polutanty wprowadzane są współprądowo lub przeciwprądowo względem cieczy (Potivichayanon et. al., 2006). Absorbowane w cieczy LZO dyfundują do warstwy biofilmu znajdującego się na powierzchni materiału filtracyjnego, gdzie ulegają degradacji tlenowej. Wszystkie procesy technologiczne, do których należą: absorpcja, adsorpcja i biodegradacja zanieczyszczeń przebiegają w jednym aparacie i przeprowadzane są w sposób ciągły, oczyszczając duże strumienie gazu ze szkodliwych substancji gazowych. Uproszczony schemat budowy bioreaktora KBT przedstawiony został na rysunku 4.



Rysunek 4. Koncepcja budowy bioreaktora KBT (na podstawie Findlay et al., 1996).

2.6.3.4. Populacja mikroorganizmów w biodegradacji

Wydajność procesu biodegradacji w dużej mierze zależy od dynamiki złoża, która bezpośrednio uzależniona jest od aktywności flory bakteryjnej kolonizującej materiał wypełnienia. Zasiedlanie złoża mikroorganizmami zdolnymi do remediacji zanieczyszczeń gazowych powinno być obfite i zróżnicowane biologicznie. Wytwarzanie biofilmu zwykle odbywa się na zasadzie zaszczepu lub na drodze adaptacji. Optymalna grubość biofilmu wynosi od kilku mikrometrów do nawet 1 cm - najczęściej obserwuje się warstwy nie grubsze niż 1 mm. Przyrost warstw biofilmu powoduje wzrost jego aktywności. Z drugiej strony, nadmierny przyrost warstwy biofilmu utrudnia dyfuzję substancji odżywczych, co dezaktywuje (inhibituje) aktywność biologiczną (Pasternak, 2011; Kiepuski, 2001). Tabela 3 przedstawia przykładowe LZO wraz z mikroorganizmami zdolnymi do ich biodegradacji.

| Typ zanieczyszczenia | Rodzaj mikroorganizmów wykorzystywanych w biodegradacji LZO i odorów |
|----------------------|--|
| Aceton | <i>Rhodococcus sp.</i> , <i>Corynebacterium sp.</i> |
| Amoniak | <i>Pseudomonas</i> , <i>Arthrobacter</i> , <i>Nitrosomonas</i> |

| | |
|--------------------------|---|
| Benzen | <i>Pseudomonas putida, Phanerochaete chrysosporium</i> |
| Dichlorometan | <i>Hyphomicrobium sp.</i> |
| Etanol | <i>Candida guilliermondii, Saccharomyces cerevisiae</i> |
| Fenol | <i>Pseudomonas putida</i> |
| Siarczek dimetylu | <i>Hyphomicrobium sp.</i> |
| Siarkowodór | <i>Chlorobium limicola, Thiobacillus sp.</i> |

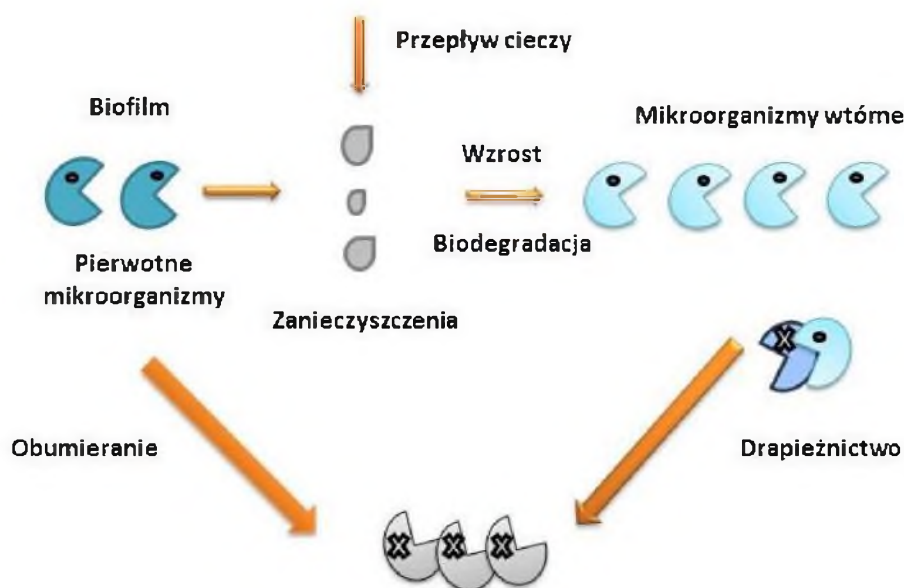
Tabela 3. Wybrane gatunki mikroorganizmów zdolnych do degradacji określonych zanieczyszczeń.

Kolonie mikroorganizmów traktują zanieczyszczenia organiczne jako rodzaj swoistego pożywienia, które jest źródłem niezbędnego do życia węgla - pozostałe makro i mikroelementy bakterie pozyskują ze złoża. Substancje odżywcze mogą być dostarczane w postaci stałej lub rozpuszczonej w wodzie, szczególnie w przypadku, gdy warstwa filtracyjna jest uboga w składniki mineralne. Do najczęściej używanych soli mineralnych należą: KH_2PO_4 , KNO_3 , $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$, NH_4Cl , CaCl_2 , MgSO_4 , MnSO_4 , czy FeSO_4 (Kasperczyk et al., 2014). Oprócz pokarmu, mikroorganizmy do prawidłowego rozwoju potrzebują optymalnych parametrów operacyjnych, takich jak: temperatura, pH czy wilgotność złoża. Właściwy dobór optymalnych warunków życia flory bakteryjnej wpływa bezpośrednio na jej efektywność w procesie usuwania zanieczyszczeń (Mudliar et al., 2010).

Ze względu na preferencje temperaturowe wyróżnić można trzy typy mikroorganizmów: kriofilowe, termofilowe i mezofilowe. W rzeczywistości, większość procesów przetwarzania gazów odlotowych odbywa się w zakresie mezofilowym ($15\text{-}40^\circ\text{C}$), lecz temperatura gazów odlotowych jest często wyższa, zatem bioreaktory działają sprawnie również w warunkach termofilowych ($> 45^\circ\text{C}$) lub krioofilowych ($< 15^\circ\text{C}$) (Easter et al., 2005). Dla bakterii mezofilowych wyższa temperatura oznacza szybszy wzrost (optimum w temperaturze ok. 37°C), a w zakresie $20\text{-}40^\circ\text{C}$ ich aktywność biologiczna podwaja się przy każdorazowym wzroście temperatury o 10°C (Mudliar et al., 2010). Optymalny wzrost mikroorganizmów obserwowany jest w zakresie pH od 5 do 9, natomiast ich największa aktywność przypada na pH pomiędzy 7 a 8. Stabilność kwasowości środowiska zapewnia wysoką wydajność procesu usuwania zanieczyszczeń - fluktuacje większe niż $\Delta\text{pH} = 2\text{-}3$ jednostki są szkodliwe dla drobnoustrojów (Mudliar et

al., 2010). Dodatkowo, bakterie aerobowe potrzebują tlenu do przeprowadzania przekształceń metabolicznych, dlatego jego zawartość w strumieniu gazu powinna wynosić między 5 a 15%. Zauważyć należy, iż optymalna wilgotność złoża powinna zawierać się w zakresie od 40% do 60%, gdyż dla zanieczyszczeń, które są dobrze rozpuszczalne w wodzie wilgotność złoża jest istotnym parametrem procesu biodegradacji. Podkreślić należy, iż usuwanie zanieczyszczeń słabo rozpuszczalnych w wodzie odbywa się w zewnętrznych warstwach biofilmu pokrywającego materiał wypełnienia ze względu na utrudniony proces dyfuzji. Wydłuża to czas bezpośredniego kontaktu zanieczyszczonego gazu ze złożem, co pozwala na efektywną eliminację substancji hydrofobowych. Spadek szybkości biodegradacji może być wynikiem niedoboru wody. Jednocześnie, jej nadmiar może hamować dyfuzję tlenu oraz hydrofobowych składników w głąb biofiltra, co prowadzić może do powstawania obszarów beztlenowych, które spowalniają biodegradację. Miejscowe przesuszanie złoża wynika z egzotermicznego charakteru procesu utleniania biologicznego, co bezpośrednio powoduje nierównomierne rozprowadzanie gazu w złożu. W celu zapewnienia stałej wilgotności w komorze biofiltracyjnej stosuje się dysze natryskowe (Easter et. al., 2005; Singh, Ward, 2005).

Liczba mikroorganizmów zasiedlających określoną jednostkę powierzchni jest ograniczona, a efektywność warstwy biologicznej zależna jest od grubości biofilmu. Przekroczenie określonych wartości grubości powoduje, że część biofilmu przylegającego bezpośrednio do podłoża staje się nieaktywna, głównie z powodu ograniczeń w transporcie biomasy i związanego z tym brakiem dostępu do wody i substancji odżywczych. W takiej sytuacji, mikroorganizmy pierwotne stanowią niewielki procent całej populacji, a główną rolę w procesie biodegradacji zaczynają odgrywać mikroorganizmy wtórne. Wymieranie mikroorganizmów i powstawanie nowych szczepów związane jest nie tylko z utrudnionym dostępem do związków organicznych, które stanowią materiał budulcowy, źródło energii oraz związków mineralnych, ale wiąże się także z procesami drapieżnictwa, które regulują skład populacji i liczebność bakterii w złożu. Cykl życia mikroorganizmów został schematycznie przedstawiony na rysunku 5 (Deshusses, Gabriel, 2005; Li et al., 2015; Wang et al., 2015).



Rysunek 5. *Rozwój mikroflory zasiedlającej bioreaktor (na podstawie Deshusses, Gabriel, 2005).*

Do zauważalnych zalet biodegradacji przeprowadzonej w kompaktowych bioreaktorach trójfazowych zaliczyć można niski kapitał inwestycyjny i niewielkie koszty operacyjne prowadzenia procesu. KBT optymalnie działa w temperaturze otoczenia i pod ciśnieniem atmosferycznym, co bezpośrednio wiąże się z niższym zużyciem energii. Samoregenerująca się flora bakteryjna jest łatwo dostępnym surowcem, co znacząco zmniejsza nakłady finansowe potrzebne do regeneracji elementów odpowiedzialnych za oczyszczanie. Kolejnym atutem eliminacji LZO przy zastosowaniu KBT jest przyjazna dla środowiska technologia, która minimalizuje ilość wtórnych zanieczyszczeń poprocesowych, co wpisuje się w aktualne trendy tzw. „zielonej” chemii. Niewątpliwym walorem tej metody jest również łatwa kontrola wszystkich parametrów operacyjnych (Kasperczyk et al., 2014; Bąk et al., 2017).

2.6.3.5. Przegląd KBT w Polsce

Ogólny wzrost zanieczyszczenia atmosferycznego spowodowany ekspansją terenów przemysłowych, rolnych oraz osad miejskich jest swoistym znakiem rozpoznawczym współczesnej cywilizacji. Lotne związki organiczne, a także nieorganiczne substancje zapachowe stanowią zagrożenie dla fauny i flory oraz zdrowia

człowieka. Pochodne siarki i ich metabolity stanowią główną klasę zanieczyszczeń powietrza, wody i gleby, które mają negatywny wpływ na zdrowie ludzi. W tym kontekście chemia odgrywa kluczową rolę w opracowywaniu zrównoważonych, ekonomicznie opłacalnych i prostych metod, które pozwolą na skuteczniejszą ochronę środowiska. Dodatkowo, rosnąca świadomość społeczna jest siłą napędową działań ukierunkowanych na ochronę środowiska naturalnego poprzez tworzenie rygorystycznych przepisów regulujących uwalnianie LZO, odorów czy związków siarki do atmosfery. Przepisy prawa dotyczące ochrony środowiska nieustannie wymuszają rozwój nowych i/lub optymalizację istniejących technologii produkcyjnych, które zmniejszają obciążenie ekosystemów. Opisana powyżej, innowacyjna i przyjazna dla środowiska technologia oczyszczania gazów odlotowych z wykorzystaniem kompaktowego bioreaktora trójfazowego znalazła praktyczne zastosowanie w wielu gałęziach przemysłu m.in.: petrochemii, lakiernictwie czy zakładach gospodarowania odpadami. Firma Ekoinwentyka testowała technologię KBT m.in. w kopalni KGHM Polska Miedź S.A, gdzie biooczyszczaniu poddano powietrze wentylacyjne znajdujące się w chodnikach kopalnianych usytuowanych na głębokości 1000 m pod ziemią (Kasperczyk, Urbaniec, 2015). W 2017 roku opublikowano wyniki badań prowadzonych przez firmę Ekoinwentyka Sp. z o.o., które przedstawiały możliwe zastosowania komercyjne bioreaktora KBT do oczyszczania lotnych związków organicznych powstających na terenie oczyszczalni ścieków PKN ORLEN S.A. Przeprowadzone badania pilotażowe pozwoliły na zebranie danych niezbędnych do zaprojektowania bioreaktora w skali przemysłowej. Wyniki badań prowadzonych w rzeczywistych warunkach pracy bioreaktora wskazały na okresową wrażliwość aparatury na zmienne stężenia wlotowe zanieczyszczeń, jednak przez cały okres pracy instalacji uzyskiwano wysoką, zadowalającą wydajność eliminacji LZO i odorów (Kamiński, Koziczyński, 2017). Podobną technologię wdrożono praktycznie również w oczyszczalni ścieków Aquanet S.A., w Zakładzie Gospodarki Odpadami S.A. w Bielsku-Białej oraz w lakierni.



Zdjęcie 1. *Montaż KBT w kopalni KGHM Polska Miedź S.A. (materiały własne firmy Ekoinwentyka Sp. z o.o.).*

Komercyjne implementacje reaktorów KBT potwierdziły nie tylko długoterminową opłacalność technologii, lecz również jej przyjazne oddziaływanie na otoczenie.



Zdjęcie 2. *KBT o przepływie $10\,000\text{ m}^3\cdot\text{h}^{-1}$ z LZO w lakierni (materiały własne firmy Ekoinwentyka Sp. z o.o.).*

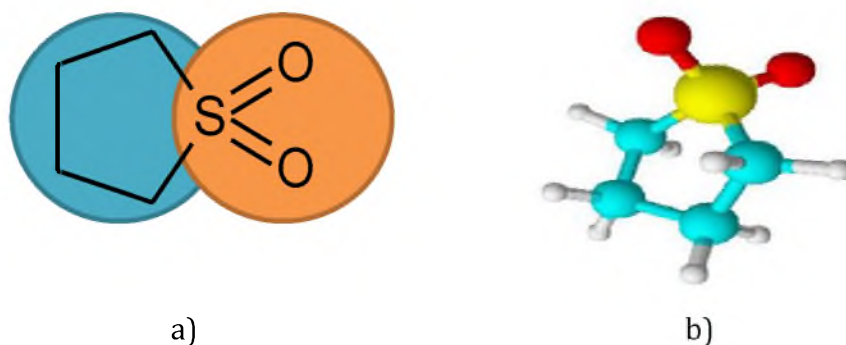
2.7. Sulfolan – wiadomości wstępne

Swoistą siłą napędową zmian prawnych, które dotyczą uwalniania substancji niebezpiecznych do atmosfery oraz ścisłych regulacji poziomu dozwolonej zawartości siarki w gazach odlotowych jest wzrastająca świadomość ekologiczna społeczeństwa. Przemysł jest zobligowany do przestrzegania norm prawnych, ochrony zasobów naturalnych, co wymusza inwestycje w rozwój i modernizację technologii przemysłowych (Jalili et. al., 2015). Stosując dogmaty tzw. „zielonej” chemii, opracowano metody usuwania związków zawierających siarkę (np. H_2S , COS , merkaptany, siarczki organiczne) z nieprzetworzonych gazów przemysłowych przy pomocy procesu ekstrakcji w układzie ciecz-ciecz, gdzie rozpuszczalniki przemysłowe są zawracane, odzyskiwane i regenerowane *in situ* w tak zwanej „zamkniętej” pętli technologicznej (Angaji et. al., 2013). W tym kontekście istotne jest pytanie dotyczące metod projektowania i implementacji „zielonych” rozpuszczalników w wielkoprzemysłowej ekstrakcji w układzie ciecz-ciecz. W praktyce przemysł petrochemiczny wykorzystuje szereg rozpuszczalników pochodzenia organicznego, w tym glikol (di/tri/tetra) etylenowy, aminę diglikolową, n-metylopirolidon, dimetylosulfotlenek, dimetyloformamid, morfolinę oraz ich pochodne. Atrakcyjną alternatywą dla powszechnie stosowanych przemysłowych cieczy ekstrakcyjnych jest sulfolan - heterocykliczny związek siarkoorganiczny o sumarycznym wzorze $C_4H_8SO_2$ (rysunek 6) (Tilstam, 2012). Z formalnego punktu widzenia sulfolan należy do grupy cyklicznych sulfonów, gdyż w swojej budowie zawiera sulfonylową grupę funkcyjną (R_2SO_2) z atomem siarki podwójnie związanym z dwoma atomami tlenu. Sulfolan charakteryzuje się wyższą toksycznością niż inne powszechnie stosowane dipolarne rozpuszczalniki aprotonowe, takie jak DMSO, DMF, DMAC oraz NMP. W porównaniu do innych rozpuszczalników organicznych sulfolan wykazuje niewielką przenikalność przez skórę (Tilstam, 2012; Zaretskii et al., 2013). Porównanie wybranych parametrów fizykochemicznych i biologicznych dla sulfolanu oraz innych, najczęściej używanych rozpuszczalników przedstawiono w tabeli 4.

| Właściwość [jednostka] | Sulfolan | DMSO | DMF | DMAC | NMP |
|---|----------|-------|-------|-------|-------|
| Moment dipolowy [D] | 4,7 | 3,96 | 3,8 | 3,72 | 4,09 |
| Parametr rozpuszczalności Hildebranda | 27,2 | 26,6 | 24,1 | 23,3 | 23,6 |
| Znormalizowany empiryczny parametr polarności rozpuszczalnika (E_T) | 0,410 | 0,444 | 0,386 | 0,377 | 0,355 |
| Przenikalność przez skórę [mg·(m²·h)⁻¹] | 0,2 | 176 | 98 | 107 | 171 |
| Toksyczność na szczurach (doustnie) [g·kg masy ciała⁻¹] | 1,9 | 14 | 2,8 | 4,3 | 3,6 |

Tabela 4. Porównanie wybranych właściwości sulfolanu oraz innych rozpuszczalników stosowanych w przemyśle.

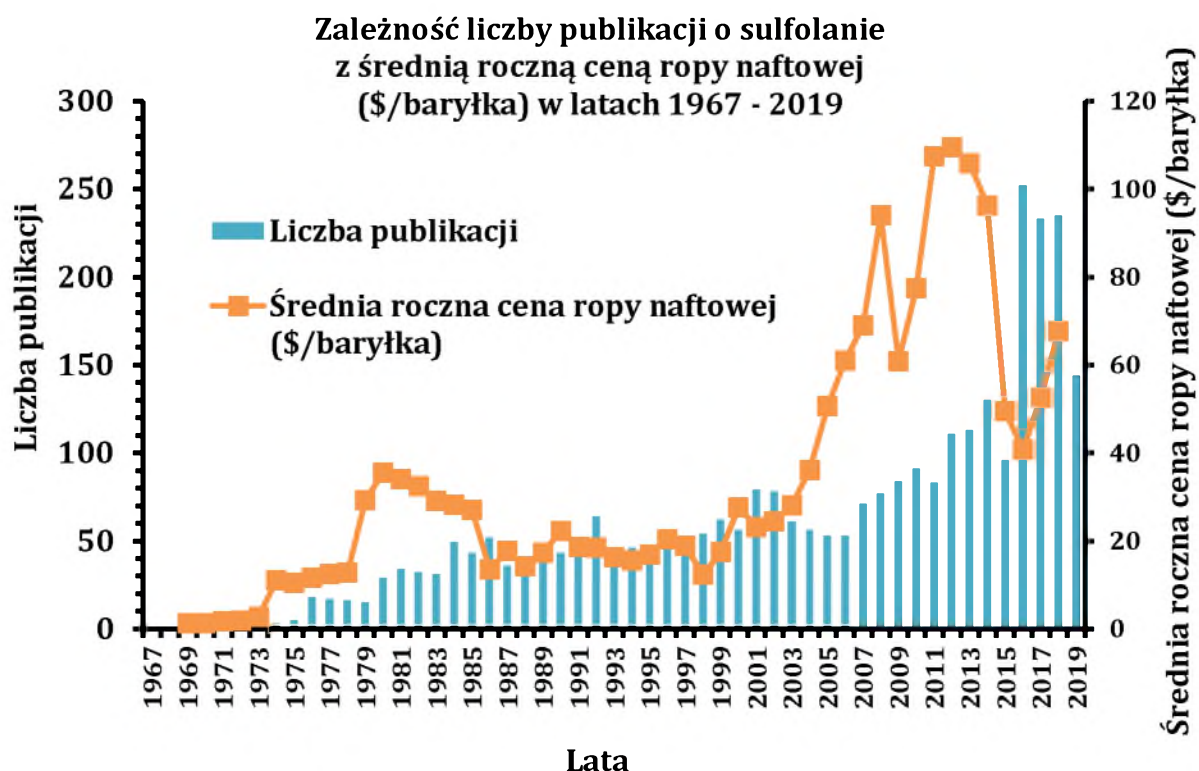
Ogólnie, nazwa sulfolan została przyjęta jako określenie dla uwodornionych sulfonów butadienu (Tilstam, 2012). Należy podkreślić, iż nazwa sulfolan oznaczać może różne synonimy lub kody identyfikacyjne m.in.: 1,1-dioksan tiolanu (nazwa systematyczna ustalona przez Międzynarodową Unię Chemii Czystej i Stosowanej, IUPAC); 1,1-dwutlenek 2,3,4,5-tetrahydrotiofenu; tiocyklopentan- 1,1-dwutlenek; (cyklo) tetrametylenosulfon; dihydrobutadien sulfon; sulfoksalina; 126-33-0 (CAS) lub 204-783-1 (EINECS) (Brown et. al., 1966).



Rysunek 6. Wzór strukturalny a) i przestrzenny b) sulfolanu (kolorem niebieskim zaznaczono hydrofobowy natomiast kolorem pomarańczowym hydrofilowy fragment struktury sulfolanu).

2.7.1. Sulfolan - półwiecze związku

Eksploracja danych zebranych w komercyjnej bazie danych chemicznych „Reaxys” ujawniła, że w ciągu ostatnich pięćdziesięciu lat (1967-2019) zaobserwowano periodyczną tendencję do zwiększania i zmniejszania zainteresowań tematyką dotyczącą sulfolanu (wykres 1). Zidentyfikowanych zostało 3127 rekordów z frazą "sulfolan" występującą w tytule lub w streszczeniu artykułów, które opublikowane zostały w literaturze fachowej o zasięgu międzynarodowym w przeciągu ostatnich pięciu dekad. Co ciekawsze, ogólna analiza otrzymanych rekordów wskazuje, iż większość z nich opisuje m.in.: właściwości fizykochemiczne sulfolanu (823), metody analizy fizykochemicznej (559), jego przemiany chemiczne (551) lub procedury obliczeń chemii kwantowej (48). Szczegółowa analiza pokazała, że wiele doniesień odnosi się do solubilizatorów (366), reakcji chemicznych (333), rozpuszczalników (321), cieczy (273), jonów (235), lepkości (192), metod rozdzielu (149), termodynamiki (54), impedancji (46), adsorpcji (39), korozji (32), toksyczności (27), biodegradacji (28), itp. Ponadto, zarejestrowanych zostało w tym czasie 1584 patentów i zgłoszeń patentowych, które odnoszą się głównie do syntezy sulfolanu, metod jego oczyszczania i zastosowania jako rozpuszczalnika lub ekstraktora. Patenty te są w większości własnością firm komercyjnych, m.in. Philips Petroleum Company (46), Berg (36), Lloyd (35) czy Shell Oil Company (13).



Wykres 1. Fluktuacja zainteresowania sulfolanem w latach 1967-2019 w funkcji rocznej ceny ropy naftowej (\$/baryłkę) w oparciu o dane pochodzące z bazy danych Reaxys oraz z bazy danych Organizacji Krajów Eksportujących Ropę Naftową (dostęp na 31/07/2019).

Naturalnie pojawia się więc pytanie o czynniki, które determinują swoiste periodyczne fluktuacje zainteresowania środowiska naukowego sulfolanem wyrażone liczbą doniesień naukowych w funkcji czasu. Jedną z możliwych odpowiedzi są środki finansowe przeznaczane corocznie na badania naukowe, które częściowo związane są z produkcją i zapotrzebowaniem na ropę naftową. Opierając się na danych Agencji ds. Energii przypuszczać można, że ogólne tendencje obserwowane na komercyjnym rynku produkcji ropy naftowej są skorelowane z liczbą publikacji naukowych (wykres 1). W ciągu ostatnich pięciu dekad obserwuje się zasadniczo stały wzrost rocznej produkcji ropy, który jest bezpośrednio związany ze wzrostem globalnego zużycia tego surowca. Pociąga to za sobą wzrost zapotrzebowania na rozpuszczalniki używane w procesach dearomatyzacji poszczególnych frakcji ropy naftowej oraz przy wstępnej obróbce gazu ziemnego (odkwaszaniu). Innymi słowy, obserwowane coroczne fluktuacje zainteresowania sulfolanem tłumaczone mogą być częściowo zapotrzebowaniem na

efektywne technologie przetwarzania ropy naftowej, co bezpośrednio związane jest ze zwiększoną podażą tego cennego surowca na rynku paliw płynnych. Ciekawe są również przedziały czasowe ze stałymi lub zbliżonymi wartościami uśrednionej produkcji ropy naftowej, które odpowiadają obserwowanej stałej liczbie prac naukowych na temat sulfolanu (swoiste przedziały „plateau”), co widoczne jest w latach 1984-1987 lub na początku nowego tysiąclecia. Na podstawie przedstawionych zależności wnioskować można, iż ekonomiczne aspekty przetwarzania ropy naftowej wpływają znacząco na zainteresowanie środowiska naukowego tematem efektywnych rozpuszczalników stosowanych w przemyśle petrochemicznym.

2.7.2. Właściwości fizykochemiczne sulfolanu oraz jego zastosowanie w przemyśle

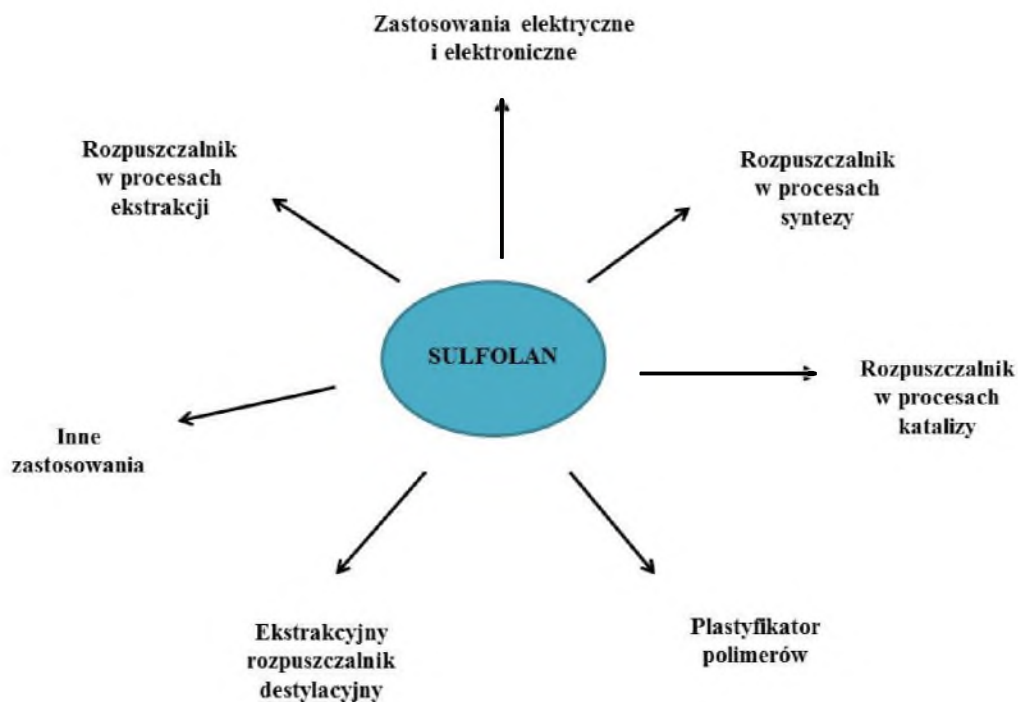
Szerokie spektrum zastosowań sulfolanu tworzy naturalne pytanie o powód zainteresowania tą cenną cieczą, zarówno przemysłu jak i społeczności naukowej? Sulfolan jest niereaktywnym, rozpuszczalnym w wodzie dipolarnym rozpuszczalnikiem aprotycznym. W swojej czystej postaci jest prawie bezwonny, bezbarwny i słabo lub średnio zasadowy. Zgodnie z danymi Europejskiej Agencji Chemicznej, sulfolan charakteryzuje się gęstością $1,26 \text{ g}\cdot\text{cm}^{-3}$ i wysokim parametrem rozpuszczalności Hildebranda ($\delta = 27,2 \text{ MPa}^{1/2}$), co przekłada się na dużą zdolność rozpuszczania. Ze względu na obecność silnie polarnych wiązań tlen – siarka oraz apolarny szkielet węglowy sulfolan zaliczany jest do dipoli. Dzięki takiej budowie wykazuje on bardzo dobrą rozpuszczalność zarówno w rozpuszczalnikach polarnych (np. woda) jak i apolarnych (z wyjątkiem alkanów). Sulfolan charakteryzuje się dużym momentem dipolowym ($\mu = 4,7 \text{ D}$), stałą dielektryczną ($\epsilon = 43,4$) oraz niską prężnością pary nasyconej ($0,0062 \text{ mmHg}$ w temperaturze $27,6^\circ\text{C}$). Zasadniczo sulfolan jest stabilny termicznie, dlatego wykorzystywany jest jako rozpuszczalnik dla reakcji katalizowanych kwasem, przeprowadzanych w podwyższonej temperaturze - w temperaturze 220°C rozkłada się powoli z utworzeniem dwutlenku siarki (Brown et al., 1966). Dzięki niskiej podatności (wysokiej stabilności) na działanie silnych kwasów i zasad sulfolan znalazł zastosowanie w wielu typach reakcji, w tym do tworzenia związków fluoroaromatycznych oraz w reakcjach utleniania, nitrowania, fosfonylowania czy kondensacji. Wybrane właściwości fizykochemiczne sulfolanu wraz z odnośnikami literaturowymi zebrane zostały w tabeli 5.

| Właściwość | Wartość | Jednostka | Źródło |
|--|---|--|---|
| Wzór sumaryczny | C ₄ H ₈ SO ₂ | - | Kirk-Othmer, 2001 |
| Masa molowa | 120,17 | g·mol ⁻¹ | Shokouhi et al., 2017 |
| Temperatura krzepnięcia | 27 | °C | Greene et al., 2000 |
| Temperatura topnienia | 28,5 | °C | Kirk-Othmer, 2001 |
| Temperatura wrzenia | 287,3 | °C | Kirk-Othmer, 2001 |
| Temperatura zapłonu | 165-178 | °C | Kirk-Othmer, 2001 |
| Temperatura samozapłonu | 528 | °C | Greene et al., 2000 |
| Temperatura rozkładu (przy ciśnieniu 99,3 kPa) | 283 | °C | PubChem - Otwarta Chemiczna Baza Danych, 2019 |
| Gęstość w 15°C | 1,276 | g·cm ⁻³ | Kirk-Othmer, 2001 |
| Lepkość w 30°C | 0,0987 | P | Burwell, Langford, 1959 |
| Prężność pary 27,6°C 200°C | 0,0062 85,23 | mm Hg mm Hg | PubChem - Otwarta Chemiczna Baza Danych, 2019 Mellan, 1977 |
| Współczynnik podziału n-oktanol-woda (K_{ow}) | -0,77 | log | PubChem - Otwarta Chemiczna Baza Danych, 2019 |
| Stała Henry'ego | 8,9·10 ⁻¹⁰ | atm·m ⁻³ ·mol ⁻¹ | PubChem - Otwarta Chemiczna Baza Danych, 2019 |

| | | | |
|--|----------------|-------------------------------------|--|
| Rozpuszczalność | | | |
| w wodzie | | | |
| 25°C | 379, mieszalny | g·L ⁻¹ | Witzaney, Fedorak, 1996 Windholz, 1983 |
| 30°C | mieszalny | g·L ⁻¹ | |
| Sorpcja przez materiał wodonośny | < 1 | L·kg ⁻¹ | Headley et al., 2002 |
| Parametr rozpuszczalności Hildebranda | 27,2 | MPa ^{1/2} | Tilstam, 2012 |
| pK_a | 12,9 | - logK | Coetzee, 1977 |
| Pojemność cieplna | | | |
| 30°C | 181,5 | J·mol ⁻¹ K ⁻¹ | Shokouhi et al., 2013 |
| 80°C | 197,8 | J·mol ⁻¹ K ⁻¹ | |
| Stała dielektryczna | 43,3 | - | Kirk-Othmer, 2001 |
| Współczynnik załamania światła w 30°C | 1,47 | - | Ruppert, Dyer, 1985 |
| Moment dipolowy (w benzenie) | 4,69 | D | |
| Współczynnik przenikalności przez skórę (K_p) | 0,0002 | cm·hour ⁻¹ | Tilstam, 2012 |

Tabela 5. Wybrane właściwości fizykochemiczne sulfolanu.

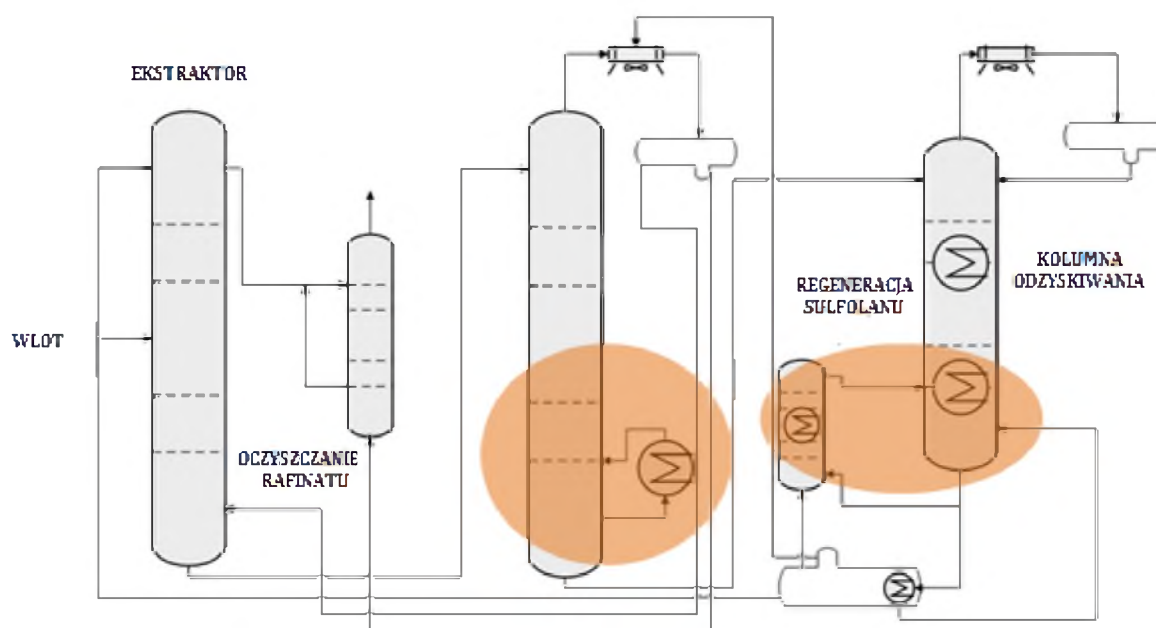
Właściwości fizykochemiczne sulfolanu determinują spektrum jego zastosowań w wielu gałęziach przemysłu. Zgodnie z danymi Europejskiej Agencji Chemicznej sulfolan jest wytwarzany i/lub importowany do Europy w ilości 1 000-10 000 ton rocznie, a jego roczna produkcja ogólnoswiatowa wynosi około 18 000-36 000 ton. Przykładowe zastosowania sulfolanu w przemyśle zostały przedstawione na schemacie 3.



Schemat 3. Przykładowe zastosowanie sulfolanu w przemyśle.

Przy relatywnie wysokiej selektywności, niskiej temperaturze wrzenia i zdolności do rozpuszczania dużych ilości związków aromatycznych sulfolan jest preferowanym rozpuszczalnikiem w procesach ekstrakcji w układach ciecz-ciecz oraz ciecz-gaz, szczególnie przydatnych przy oddzielaniu związków o różnym stopniu polarności w procesach rektyfikacji ekstrakcyjnej mieszaniny BTX (benzen, toluen, ksylen) od niearomatycznych węglowodorów nasyconych (Zaretskii et. al., 2011). Przy ekstrakcji związków aromatycznych sulfolanem ciekły wsad węglowodorowy (najczęściej benzyna ciężka, destylaty i nafta o liczbie atomów węgla C₆-C₈) miesza się z rozpuszczalnikiem w celach selektywnego rozpuszczenia związków aromatycznych. Ze względu na wysoką selektywność i zdolność do rozpuszczania dużych ilości związków aromatycznych we względnie małych objętościach rozpuszczalnika sulfolan jest korzystnym wyborem do tego procesu. Dodatkowo, użycie sulfolanu jest korzystniejsze ekonomicznie w porównaniu do podobnych procesów z zastosowaniem innych rozpuszczalników. Po zakończonym procesie destylacji ekstrakcyjnej związki aromatyczne należy oddzielić od sulfolanu w kolumnie odzysku związków aromatycznych, gdzie separowane są składniki wykorzystując ich dużą różnicę w temperaturze wrzenia - sulfolan jest szczególnie

wartościowym rozpuszczalnikiem ze względu na jego niską temperaturę wrzenia. Czystość oddzielonych związków aromatycznych zwykle wynosi ok. 99%. Po usunięciu związków aromatycznych i niearomatycznych większość rozpuszczalnika podlega regeneracji i zwracana jest do powtórnego wykorzystania w obiegu zamkniętym. Schematyczny przebieg procesu sulfolanowego przedstawiono na rysunku 7, gdzie pomarańczowym kolorem zaznaczono obszary o dużym potencjale korozyjnym.



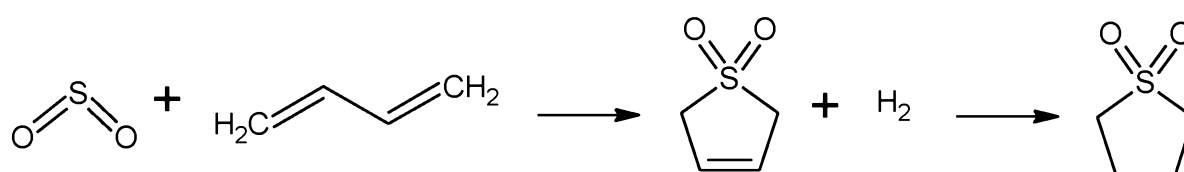
Rysunek 7. Proces sulfolanowy (Kuś et al., 2018).

Poza klasycznym zastosowaniem w ekstrakcji związków aromatycznych i usuwaniu tzw. kwaśnych gazów ze strumienia gazu ziemnego sulfolan może być używany w szerokim spektrum procesów inżynierskich i biomedycznych, np. w technologii frakcjonowania smoły z drewna, jako utwardzacz do żywic epoksydowych, w produkcji elektroniki lub polimerów (Yu et al., 2016). Unikatowa kompozycja właściwości fizycznych i chemicznych, które zapewniają znaczną stabilność sulfolanu powoduje, iż jest on nie tylko uniwersalnym rozpuszczalnikiem, ale także może być środkiem o potencjalnym zastosowaniu farmaceutycznym np. w procesie wywoływanej (indukowanej) hipotermii lub procesie hamowania (inhibicji) wzrostu komórek nowotworowych. Efekty użycia sulfolanu są prawdopodobnie specyficzne dla badanego gatunku zwierząt, a bezpośrednia ekstrapolacja wpływu farmakologicznego na organizm

człowieka jest wysoce spekulacyjna (Mohler, Gordon, 1989; Fang et. al., 2006; Fuji, McCarthy, 2016).

2.7.3. Sulfolan - otrzymywanie

W roku 1916 po raz pierwszy opisano sulfolan w fachowej literaturze chemicznej. Komercyjne zastosowanie sulfolanu datuje się natomiast na początek lat 40-tych XX wieku (Zaretskii et al., 2013). Na schemacie 4 przedstawiono równanie procesu syntezy sulfolanu, który opiera się na uwodornieniu 3-sulfolenu otrzymanego jako produkt reakcji tlenku siarki (IV) i butadienu.



Schemat 4. Przemysłowe otrzymywanie sulfolanu.

Aktualnie znanych jest wiele metod syntezy sulfolanu. W pierwszej dekadzie lat 80-tych XX w. zaproponowano 1,4-dihalogenobutan oraz sulfotlenek jako wyjściowe substraty do otrzymywania sulfolanu (Knittel, 1982). Kilka lat później, utlenianie siarczku do sulfotlenku udoskonalono przez zastosowanie katalizatora opartego na krzemionce modyfikowanej tytanem lub kwasem winowym (Fraile et al., 1998). Przy użyciu pochodnych tytanu osadzonych na krzemionce lub sitach molekularnych, zawieszonych w roztworze zawierającym nadtlenek wodoru, obserwowano wzrost wydajności selektywnego utleniania siarczku do sulfotlenku. Ponieważ sulfotlenki są istotnymi półproduktami w syntezie sulfolanu badano również wpływ wielu substancji m.in.: nadtlenu wodoru, kwasu chromowego, kwasu azotowego, ozonu, dwutlenku magnezu oraz kwasu nadtlenowego na wzrost wydajności selektywnego utleniania siarczków. Wykazano, iż część z nich może wydłużać czas trwania reakcji lub prowadzić do powstawania toksycznych i drażniących produktów pośrednich (Karimi et al., 2005). W odpowiedzi na potrzebę stosowania zarówno selektywnych, jak i łagodnych metod konwersji siarczku do sulfotlenku lub sulfonu zaproponowano bezrozpuszczalnikowe zastosowanie wodoronadtlenku mocznika (Varma, Naicker, 1999). Kolejną metodą otrzymywania sulfolanu było zastosowanie chemoselektywnej, niewodnej procedury utleniania sulfidów do sulfonów za pomocą monoperoksyftalanu magnezu osadzonego

na uwodnionej krzemionce w obecności chlorku metylenu. W efekcie powstała prosta i przyjazna dla środowiska metoda o wysokiej wydajności (Ali, Bohnert, 1998). Podobny efekt (wydajność 94%, selektywność > 95%) uzyskano stosując jako katalizator tetra-(tetraalkiloamino)oktamolibdenian w 30% roztworze nadtlenu wodoru, jako utleniacza, przy stosunku 10000:1 substratu do katalizatora (Yang et al., 2009). Ograniczenia prawne dotyczące ochrony środowiska naturalnego wymusiły niejako poszukiwania przyjaznych dla otoczenia wielkoprzemysłowych metod syntezy sulfolanu, które charakteryzują się szybkością, dostateczną wydajnością i prostotą wykonania (Wagh et al., 2016). Atrakcyjną alternatywą w komercyjnej produkcji sulfolanu okazało się zastosowanie utleniaczy stanowiących swoistą grupę tzw. „zielonych” katalizatorów, które nie zawierają w swojej strukturze atomów halogenków. Jedną z zaproponowanych procedur oparta została na zastosowaniu mieszaniny nadtlenu wodoru (utleniacz) z wodą (rozpuszczalnik) w temperaturze pokojowej. Reakcja przebiega z wysoką wydajnością bez wytworzenia toksycznych produktów ubocznych (Wagh et al., 2016). W 2017 r. zaproponowano ekologiczną, wolną od katalizatorów metodę utleniania siarczków do sulfonów za pomocą OXONE - trójskładnikowego, stabilnego kompozytu składającego się z mononadsiarczanu potasu, siarczanu (VI) potasu oraz wodorosiarczanu (VI) potasu w stosunku 2:1:1 (Kupwade et al., 2017). Wcześniejsze próby użycia OXONE w skali przemysłowej powodowały problemy w czasie termicznej aktywacji, dlatego jako alternatywę zaproponowano energooszczędną kombinację OXONE w połączeniu z bromkiem potasu lub dietyloaminą (Wagh et al., 2016). Należy podkreślić, że wszelkie modyfikacje istniejących metod otrzymywania sulfolanu służą opracowaniu procedur, które byłyby zarówno przyjazne środowisku, wydajne i opłacalne ekonomicznie.

2.7.4. Sulfolan - biodegradacja i biotransformacja

Ograniczony zasób wiedzy na temat wchłaniania, dystrybucji, metabolizmu, wydalania oraz toksyczności sulfolanu (ADMET), jego wpływu na organizmy żywe przy długotrwałej ekspozycji sprawiają, iż rozprzestrzenianie się tego rozpuszczalnika w środowisku lub płynach ustrojowych powinno być stale monitorowane. Z drugiej strony, substancja ta wydaje się całkowicie pozbawiona działania drażniącego na skórę ze względu na jej małą penetrację tej naturalnej bariery - przepuszczalność skóry wynosi

zaledwie 0,2 mg·(m²·h⁻¹)⁻¹. Wykazano natomiast właściwości uczulające sulfolanu i łagodnie podrażniające oczy (Brown et al., 1966; Ruppert, Dyer, 1985; Schneider, 2004). Dodatkowo, dane literaturowe wskazują, iż sulfolan w postaci aerozolu w dawce przekraczającej 200 mg·kg⁻¹ masy ciała może być ostro toksyczny powodując drgawki, wymioty, leukopenię, a w szczególnych przypadkach nawet śmierć zwierząt narażonych na długotrwały kontakt z tym rozpuszczalnikiem (m.in.: świnek morskich, małp i psów) - efekt toksyczny nie był natomiast obserwowany przy ekspozycjach o niższym stężeniu (20 mg·m⁻³) (Zhu et al., 1987). Ponadto, sulfolan doprowadza u ssaków do ostrej stymulacji ośrodkowego układu nerwowego oraz depresji w zależności od zastosowanego stężenia. Zgromadzone dane sugerują również, że toksyczność reprodukcyjna i rozwojowa występuje jedynie w przypadku narażenia na kontakt z sulfolanem w stężeniu znacznie wyższym w porównaniu do wywołującego łagodniejsze objawy niepożądane. Wartości dawki śmiertelnej (LD₅₀) przy której 50% procent badanej populacji umrze (dla różnych gatunków zwierząt) zestawiono w tabeli 6.

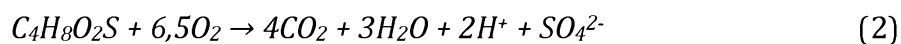
| Właściwość | Gatunek | Droga podania | Dawka | Jednostka | Źródło |
|------------------|--------------------------------|----------------------------|-------------|-------------------------------|-----------------------|
| LD ₅₀ | Szczury | Doustnie | 1,7-2,7 | g·kg masy ciała ⁻¹ | Ruppert, Dyer, 1985 |
| | Myszy | | 1,9-2,5 | | |
| | Człowiek | | Brak danych | - | Gordon et al., 1985 |
| LD ₅₀ | Myszy, szczury, świnki morskie | Wstrzyknięcie podskórne | 0,6-1,5 | g·kg masy ciała ⁻¹ | Ruppert, Dyer, 1985 |
| LD ₅₀ | Szczury | Wstrzyknięcie dootrzewnowe | 1,6 | g·kg masy ciała ⁻¹ | Andersen et al., 1976 |

Tabela 6. Sposoby podawania oraz wartości LD₅₀ sulfolanu dla różnych gatunków.

Zasadne wydaje się pytanie o monitorowanie losów sulfolanu w środowisku, głównie w miejscach potencjalnego narażenia ludzi na ten rozpuszczalnik w kontekście potencjalnego ryzyka zanieczyszczenia wód powierzchniowych i gruntowych, np. studni znajdujących się w pobliżu zakładów przemysłowych. (Izadifard et al., 2017). Teoretycznie, masowe wykorzystanie sulfolanu opiera się na zamkniętym cyklu, gdzie odzysk i regeneracja rozpuszczalnika odbywa się w szczelnej instalacji przemysłowej.

Niestety, praktyka przemysłowa wykazała, iż zdarzają się przypadkowe wycieki, zarówno w rafineriach jak i gazowniach, co prowadzi do zanieczyszczenia gleby i okolicznych wód gruntowych (Izadifard et al., 2018). Sulfolan został wykryty w zanieczyszczonych próbkach wód gruntowych i zidentyfikowany w jadalnych tkankach roślinnych, które pobrane zostały z pobliskich ogrodów otaczających instalacje przemysłowe (Yu et al., 2016). Dobra rozpuszczalność sulfolanu w wodzie w połączeniu z małym współczynnikiem podziału oktanol-woda, współczynnikiem podziału węgiel-woda i wartością pK_a wpływa na wysoką zdolność migracji rozpuszczalnika poza skażone miejsca.

W ciągu ostatnich dziesięcioleci pośredni i bezpośredni wpływ zanieczyszczenia powietrza, wody i gleby na ludzkie zdrowie oraz otaczające środowisko stał się obiektem wnikliwych badań w celu zrozumienia procesów przebiegających w ekosystemach (Rumchev et al., 2004; Curtis et al., 2006). Mimo to brakuje aktualnych danych oraz rutynowych procedur monitorowania środowiska w kontekście adsorpcji, (bio)przemiany i wydalania sulfolanu (Yu, et al., 2016). Znane są dwie procedury: fizyczna - oparta na filtracji oraz chemiczna – bazująca na utlenianiu i usuwaniu zanieczyszczeń zawierających grupę sulfolanową z obszarów przemysłowych i środowiska (Sun, Pignatello, 1993). Pierwsza z ich obejmuje przeniesienie zanieczyszczeń z fazy ciekłej do fazy stałej (adsorpcja na węglu aktywnym) podczas, gdy druga związana jest z rozkładem cząsteczek przez termiczne lub katalityczne utlenianie; spalanie lub degradację przez mikroorganizmy do nieszkodliwych produktów ubocznych (McLeod et al., 1992; Headley et al., 2002). Pełne utlenianie sulfolanu można opisać w następujący sposób:



Do metod utylizacji sulfolanu zaliczyć można zaproponowaną niemal cztery dekady temu, próżniową fotolizę UV, która generuje SO_2 , cyklobutan, 1-buten oraz etylen jako produkty reakcji. W 2005 r. przeprowadzono wstępne eksperymenty degradacji sulfolanu przy użyciu H_2O_2 /UV w zanieczyszczonych wodach gruntowych. (Scala, Colon, 1979; Izadifard et al., 2017). Mnogość sposobów generowania rodników hydroksylowych (OH^\cdot) sprawia, że stosowanie zaawansowanych procesów oksydacyjnych (AOP) staje się atrakcyjną alternatywą dla konwencjonalnych metod oczyszczania roztworów wodnych

z sulfolanu. Uzdatnianie oksydacyjne wody zanieczyszczonej sulfolanem przeprowadzono stosując różnorodne sprzężenia technik/substratów m.in.: UV/H₂O₂ (skuteczność usuwania sulfolanu wyniosła 82–93%), UV/O₃, ozonowanie zasadowe, odczynnik Fentona w połączeniu z pH oraz dodatkiem H₂O₂ i żelaza chelatowanego kwasem etylenodiaminotetraoctowym (skuteczność remediacji sulfolanu < 50%) (Yu, et al., 2016; Izadifard et al., 2017; Brandão et al., 2019). Przeprowadzono również proces AOP połączony z fotolizą przy wykorzystaniu promieniowania UV oraz fotoutleniaczy w postaci układów H₂O₂/TiO₂/O₃ lub H₂O₂/O₃ (Yu et al., 2016). Zaproponowana została także metoda mineralizacji wody zanieczyszczonej sulfolanem, gdzie wykorzystuje się mieszaninę nadtlenu wapnia, tlenu wapnia oraz ozonu. Wykazano, że połączenie odpowiedniego środowiska (pH > 7) w układzie z CaO/CaO₂ zdaje się zwiększać skuteczność mineralizacji sulfolanu (Gordon et al., 1984; Sun, Pignatello, 1993; Izadifard et al., 2018).

Tradycyjne metody przemysłowe stosowane przy utylizacji odpadów są kosztowne, ponieważ zużywane są znaczne ilości chemikaliów, co generuje dodatkowe, szkodliwe produkty przemiany. Spore zainteresowanie zyskują ostatnio biologiczne metody oczyszczania powietrza, wody i gleby, głównie ze względu na ich wysoką efektywność kosztową (niskie koszty inwestycyjne i operacyjne), efektywność oczyszczania i korzyści dla środowiska. Metody mikrobiologiczne stają się atrakcyjną alternatywą dla konwencjonalnych metod fizykochemicznych, ponieważ opierają się na naturalnej zdolności drobnoustrojów do degradacji toksycznych zanieczyszczeń z przemysłowych i komunalnych strumieni powietrza działając przy tym w relatywnie łagodnych warunkach (przy temperaturze otoczenia i ciśnieniu atmosferycznym) (Attaway et al., 2001; Kasperczyk, Urbaniec, 2015). Wykorzystanie zdolności metabolicznych mikroorganizmów naturalnie występujących na obszarach skażenia oraz stosowanie technik biostymulacji może być skutecznym sposobem na remediację skażonych sulfolanem warstw wodonośnych zgodnie z paradygmatem tzw. „zielonej” chemii. (Kasanke, Leight, 2017). Biodegradacja sulfolanu przy użyciu drobnoustrojów znajdujących się w systemie osadu czynnego w oczyszczalniach ścieków lub w warunkach laboratoryjnych, która wykorzystuje zanieczyszczone osady warstwy wodonośnej przeprowadzana zostaje zarówno w warunkach tlenowych, jak i beztlenowych. Wykazano, iż próbki środowiskowe zanieczyszczone sulfolanem są łatwo biodegradowalne w warunkach tlenowych przy odpowiednim zaopatrzeniu populacji

mikroorganizmów w składniki odżywcze (Greene et al., 1998; Greene et al., 2000). Przykładowo, do bioremediacji w warunkach tlenowych ścieków pochodzących z rafinerii, które zawierają grupę sulfolanową użyta została mieszanina populacji drobnoustrojów. Analizowano także potencjał mikroflory (mikroby planktonowe w wodzie gruntowej) oraz wpływ parametrów limitujących proces biodegradacji sulfolanu w warunkach tlenowych i beztlenowych w zanieczyszczonym subarktycznym podłożu wodonośnym przy ograniczonych zasobach składników pokarmowych (azotanów, siarczanów lub zredukowanego żelaza), dodatkowo zanieczyszczonych węglowodorami. Potwierdzono, iż tlen stanowi ważny stymulator biodegradacji, ponieważ warunki beztlenowe nie są czynnikiem wspierającym efektywną bioremediację sulfolanu. Zakłada się, iż zmiany składników odżywczych (mineralnych lub organicznych) oraz współwystępowanie węglowodorów naturalnie kontrolują tempo biodegradacji, szczególnie na etapie inkubacji bakterii. W celu zwiększenia wydajności biodegradacji sulfolanu w glebie zalecana jest suplementacja azotu i w mniejszym stopniu fosforanu (Andersen et al., 1976; Greene, Fedorak, 2001; Headley et al., 2002).

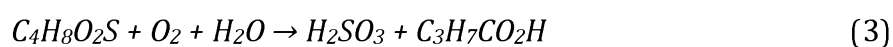
Usuwanie związków siarki z gazów odlotowych lub wód podziemnych jest konieczne z punktu widzenia ochrony zdrowia, bezpieczeństwa, a także zapobiegania procesom korozyjnym, uwzględniając potencjał korozyjny tych związków w stosunku do stali lub betonu (Jaber et al., 2016). Wybrane informacje związane z zagrożeniem zdrowia przy dużej ekspozycji na działanie sulfolanu zostały przedstawione w tabeli 7.

| Symbol zagrożenia | Specyfikacja | Źródło |
|--------------------------|--|---------------|
| GHS07 | Toksyczność ostra (doustna, skórna, inhalacyjna) - kategoria 4; Podrażnienie skóry - kategoria 2; Podrażnienie oczu - kategoria 2; Uczulenie skóry - kategoria 1; Działanie toksyczne na narządy - narażenie jednorazowe - kategoria 3 | Sigma Aldrich |
| H302 | Szkodliwy w razie połknięcia | Sigma Aldrich |
| P301+ P312 + P330 | W przypadku połknięcia: skontaktować się z lekarzem oraz wypłukać usta | Sigma Aldrich |

Tabela 7. Wybrane objawy i zagrożenia wynikające z kontaktu z sulfolanem.

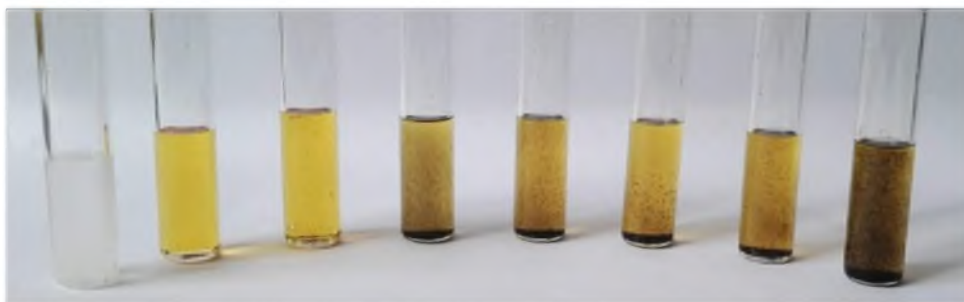
2.7.5. Sulfolan - induktor korozji

Uwzględniając pojawiające się okresowo informacje o zanieczyszczeniach środowiska sulfolanem należy zadać pytanie o główne przyczyny przypadkowych wycieków, jak i szlaki rozprowadzania zanieczyszczenia, zarówno w glebie jak i w wodzie. Jak duży wpływ na pojawienie się nieszczelności aparatury przemysłowej ma zjawisko korozji? Czy ważne jest monitorowanie korozji indukowanej sulfolanem w instalacjach przemysłowych, przy założeniu, że czysty sulfolan w standardowych warunkach pracy uważany jest za związek stabilny i nieagresywny w stosunku do stali? Wydaje się, iż odpowiedź na tak postawione pytania jest twierdząca, ponieważ systemy zawierające sulfolan mogą zostać zanieczyszczone śladowymi ilościami tlenu, co w typowych warunkach roboczych procesu (temp. 170-180°C) prowadzić może do rozkładu sulfolanu i powstawania (pół)produktów o właściwościach korozyjnych z wytwarzaniem SO₂ i dalszym generowaniem agresywnego H₂SO₃ (utlenianego do H₂SO₄) zgodnie z następującym równaniem:



W takim przypadku korozja stali może przebiegać relatywnie szybko powodując poważne uszkodzenia instalacji przemysłowych, które prowadzić mogą do wycieków, a w konsekwencji do zanieczyszczeń środowiska naturalnego. W celu minimalizacji ryzyka dekompozycji sulfolanu do (pół)produktów zwiększających korozję powinien być on przechowywany pod gazową warstwą azotową, aby ograniczyć kontakt z tlenem i czynnikami silnie utleniającymi, takimi jak: chlorany, azotany i nadtlutki. W dodatku, obecność zanieczyszczeń np.: tlenu i/lub chlorków oraz wody przyspieszyć może proces utleniania sulfolanu. Dostępne dane literaturowe potwierdzają ogólne zależności pomiędzy stężeniami tlenu, chlorku i wody, a szybkością degradacji sulfolanu z wytworzeniem tzw. „kwaśnych” (pół)produktów, co prowadzi do zwiększonej korozyjności środowiska w obecności sulfolanu (Mingy et. al., 2005; Kus et. al., 2018).

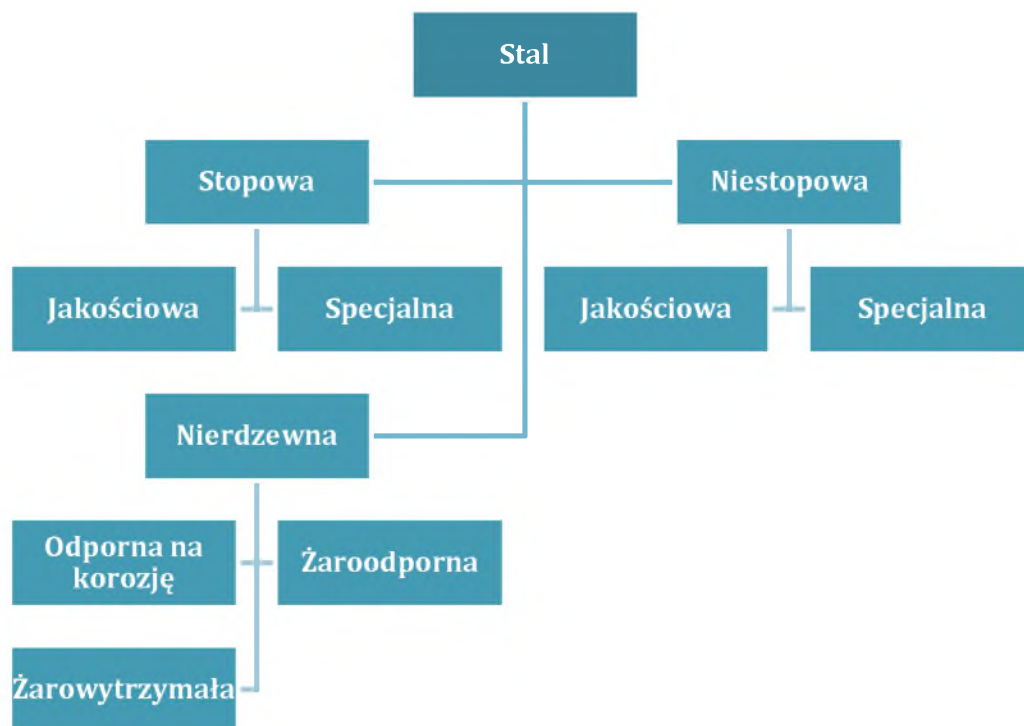
Przeprowadzone badania wykazały, iż w obecności tlenu środowisko reakcji charakteryzuje się niższą wartością pH (obniża to wydajność procesu ekstrakcji), wyższą liczbą kwasową i ciemniejszym kolorem w porównaniu z czystym sulfolanem, co zilustrowano na zdjęciu 3.



Zdjęcie 3. Przykładowe próbki zawierające sulfolan, do lewej kolejno: czysty sulfolan, sulfolan po eksperymencie w temp. 95°C, sulfolan z dodatkiem 2%, 3%, 4%, 5%, 6% wody oraz sulfolan z zawartością 6% wody oraz 50 ppm chlorku sodu.

2.8. Stal – charakterystyka i podział

Stal to z definicji stop żelaza z węglem, który może również zawierać inne celowe domieszki oraz niepożądane zanieczyszczenia śladowe. Za stal uważa się stop o zawartości węgla, która nie przekracza ok. 2% - powyżej tej wartości mieszaninę kwalifikuje się jako żeliwo (Hucińska, 1995). Stal jest materiałem narażonym na negatywne działanie niektórych czynników chemicznych oraz fizycznych - stal ulega procesom korozji. Mniejsza lub większa odporność stali na działanie środowiska korozyjnego zależy od zawartości i charakteru pierwiastków dodatkowych, które wchodzi w skład stopu. Przykładowo, do pierwiastków zwiększających odporność korozyjną stali zaliczamy chrom lub miedź, zaś siarka obniża odporność na korozję stopu (Możaryn, et al., 2016). Klasyfikacja stali węglowych i stopowych znajduje się w normie PN-EN 10020:2002U, która zastąpiła wcześniejszą polską normę PN-91/H-01010/03 (schemat 5).



Schemat 5. *Klasyfikacja stali (na podstawie Szewczyk, 2011).*

Stal węglowa AISI 1010 jest podstawową stalą węglową o zawartości węgla na poziomie 0,1%. Stal ta charakteryzuje się stosunkowo niską wytrzymałością, lecz proces hartowania znacznie poprawia jej charakterystykę. Stal węglowa ma szereg zastosowań w przemyśle konstruktorskim, gdzie służy m.in. do produkcji maszyn, rurociągów, turbin wiatrowych lub platform wiertniczych.

| Pierwiastek | Zawartość [%] |
|---------------|---------------|
| Węgiel | 0,08-0,13 |
| Mangan | 0,3-0,6 |
| Fosfor | < 0,04 |
| Siarka | < 0,05 |

Tabela 8. *Zawartość % poszczególnych pierwiastków w stali węglowej typu AISI 1010 (na podstawie certyfikatu wydanego przez producenta).*

Stal nierdzewna AISI 304L charakteryzuje się bardzo małą zawartością węgla przy jednocześnie wysokiej zawartości chromu i niklu. Skład pierwiastkowy sprawia, że stal ta

jest odporna na korozję i znajduje szerokie zastosowanie m.in.: w przemyśle nuklearnym, maszynowym, w produkcji urządzeń transportowych, przemyśle spożywczym lub architekturze. Z powodzeniem wykorzystywana jest do wytwarzania kosmetyków, pojazdów silnikowych oraz narzędzi chirurgicznych. W tabeli 10 przedstawiono zawartość domieszek w stali AISI 304 L:

| Pierwiastek | Zawartość [%] |
|---------------|---------------|
| Węgiel | 0,027 |
| Krzem | 0,500 |
| Mangan | 1,580 |
| Fosfor | 0,032 |
| Siarka | 0,002 |
| Chrom | 18,000 |
| Nikiel | 8,100 |
| Azot | 0,052 |

Tabela 9. Zawartość % poszczególnych pierwiastków w stali nierdzewnej typu 304 L (na podstawie certyfikatu wydanego przez producenta).

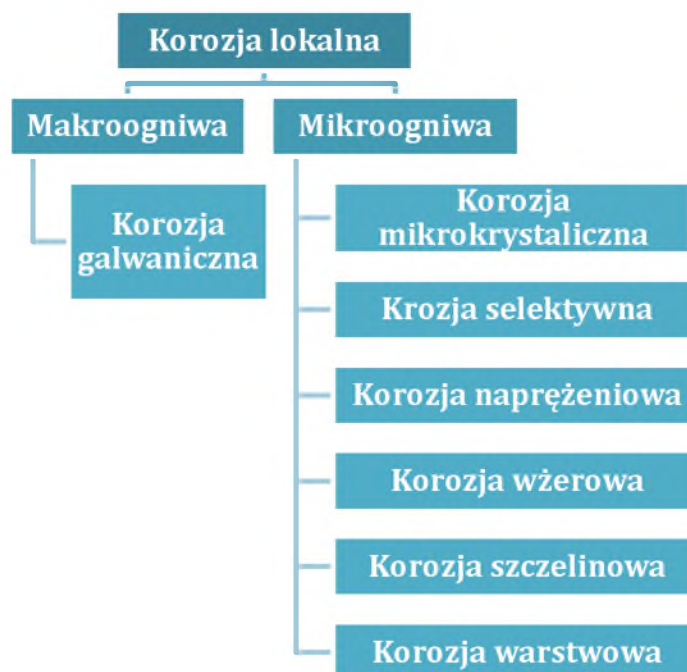
2.9. Korozja

Polska Norma PN-EN ISO 8044: „Korozja metali i stopów. Podstawowe terminy i definicje” opisuje korozję jako *„oddziaływanie fizykochemiczne między metalem a środowiskiem, w wyniku którego powstają zmiany we właściwościach metalu, mogące prowadzić do znaczącego pogorszenia funkcji metalu, środowiska lub układu technicznego, którego są częściami”*. Innymi słowy, korozją określa się proces niszczenia materiałów w wyniku redukcji (elektro)chemicznej, która przebiega na granicy zetknięcia ze środowiskiem. Potocznie terminem tym określa się niszczenie metali, ale proces ten może dotyczyć innych materiałów np. betonu.

Proces niszczenia materiałów zachodzi pod wpływem czynników elektrochemicznych, chemicznych lub biologicznych. Materiały, które przewodzą prąd elektryczny w środowisku elektrolitów ulegają głównie korozji o mechanizmie elektrochemicznym. W warunkach niskiego przewodnictwa, w których nie występuje

przewodność jonowa, korozja zachodzi jako proces chemiczny lub fizykochemiczny. Korozję chemiczną metali wywołują przede wszystkim: gorące gazy spalinowe, ropa naftowa i jej pochodne, stopiona siarka, substancje organiczne oraz suche gazy takie jak: siarkowodór, wodór, tlenek węgla (II) i tlenek węgla (IV), chlor lub amoniak. Występowanie w danym środowisku drobnoustrojów powoduje zachodzenie korozji według mechanizmu mikrobiologicznego (Surowska, 2002; Wranglén, 1985).

Korozja zlokalizowana powstaje na skutek wytworzenia się ogniw korozyjnych na wilgotnych lub zanurzonych w wodzie powierzchniach metali i jest możliwa do zaobserwowania gołym okiem (makroogniwa) lub pod mikroskopem (mikroogniwa) (Wranglén, 1985). Korozja chemiczna jest wynikiem procesów, które zachodzą na powierzchni metalu pod wpływem czynników zewnętrznych (środowiskowych) przy braku wody. Do tego typu procesów można zaliczyć tzw. czernienie przedmiotów srebrnych na powietrzu w wyniku tworzenia się warstewki siarczku srebra (I). De facto, utlenianie metalu nie zawsze jest procesem szkodliwym, ponieważ zwarta warstwa tlenkowa może być skuteczną ochroną przed dalszą korozją (zjawisko pasywacji metali). Co więcej, ochronną warstwę tlenkową można tworzyć na powierzchni innych metali w procesie oksydacji.



Schemat 6. Podstawowe typy korozji lokalnej (na podstawie Wranglén, 1985).

2.9.1. Korozja elektrochemiczna

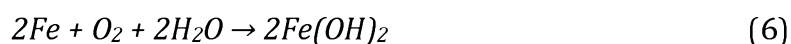
Skład materiału i występujące w nim nośniki determinują typ przewodnictwa elektrycznego oraz jego wielkość. Przewodnictwo I rodzaju (zwane elektronowym) jest charakterystyczne dla metali i zawiera się w przedziale $10\text{-}10^3 \Omega^{-1}\cdot\text{cm}^{-1}$. Przewodnictwo II rodzaju (jonowe) dotyczy przewodników elektrolitycznych, np. roztworów wodnych dysocjujących soli, kwasów i zasad, roztworów stopionych dysocjujących soli i kwasów, gazów zjonizowanych oraz układów koloidalnych. Przewodnictwo tych substancji oscyluje wokół wartości rzędu $1/\rho < 1\cdot 10^{-10} \Omega^{-1}\cdot\text{cm}^{-1}$. Przewodnictwo III rodzaju występuje w półprzewodnikach, w których odnotowuje się zarówno przewodzenie elektronowe, jak i jonowe. Warto zauważyć, że w tym przypadku wielkość przewodnictwa jest niższa i zawiera się w przedziale $10^{-9} < 1/\rho < 1 \Omega^{-1}\cdot\text{cm}^{-1}$ (Surowska, 2002). Korozja elektrochemiczna zachodzi na granicy faz metal – roztwór elektrolitu jako wynik niejednorodnej powierzchni metalu (zarysowania, uszkodzenia mechaniczne) lub składu elektrolitu (nierównomierne nasycenie tlenem), co prowadzi do tworzenia wtórnego typu ogniw galwanicznych. Oprócz żelaza, stal zawiera także domieszki węgla w postaci grafitu lub węgla żelaza. Tak więc, na powierzchni stali znajdują się obszary o niejednorodnym składzie, które w zetknięciu z roztworem elektrolitu przyjmują różne potencjały – powstaje mikroogniwo, gdzie żelazo jest biegunem ujemnym, a więc ulega utlenieniu:



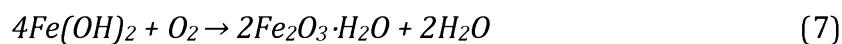
Na powierzchni grafitu lub Fe_3C tlen ulega redukcji:



Sumaryczny przebieg reakcji można zapisać jako:



gdzie wytworzony wodorotlenek żelaza (II) ulega utlenieniu tlenem atmosferycznym do uwodnionego tlenku żelaza (III), czyli rdzy.



Tak więc, wyższe stężenie tlenu wpływa bezpośrednio na wzrost szybkości korozji. Ogólnie, mechanizm korozji elektrochemicznej metali można zapisać w postaci równania reakcji zachodzącej na granicy faz metal – ciecz:



Utlenianie metalu będzie przebiegało do chwili ustalenia stanu równowagi chemicznej na granicy faz metal – ciecz (tzw. obszary anodowe). Zależność pomiędzy stanem równowagi i potencjałem elektrody określa w sposób ilościowy równanie Nernsta:

$$E = E^0 + \frac{RT}{zF} \ln \frac{Me^{z+}}{Me} \quad (9)$$

gdzie:

E^0 – normalny potencjał równowagowy

R – stała gazowa

T – temperatura [K]

z – wartościowość jonu

F – stała Faradaya

Me – aktywność stężeniowa metalu w materiale elektrody

Me^{z+} – aktywność stężeniowa jonów metalu

2.9.2. Korozja biologiczna

Proces niszczenia materiałów, który indukowany jest wzmożoną aktywnością mikroorganizmów definiowany jest jako biodeterioracja, korozja biologiczna, biokorozja lub też korozja wzbudzona/wywoływana przez mikroorganizmy. (Surowska, 2002; Cwalina, Dzierżewicz, 2007). Degradacja materiałów zachodzi na skutek złożonych procesów oddziaływania z mikroorganizmami i/lub produktami ich metabolizmu.

Korozja biologiczna wywoływana jest najczęściej przez bakterie, grzyby, sinice, promieniowce, glony, mchy, porosty i owady (Podraza, 2014). Biokorozję obserwuje się w glebach, w wodzie morskiej, w powietrzu, sieciach wodociągowych i kanalizacyjnych, instalacjach centralnego ogrzewania czy też rurociągach (Surowska, 2002). Mikroorganizmy cechują się dużą zdolnością adaptacyjną do zmiennych warunków otoczenia. Niebywała umiejętność szybkiego namnażania oraz spektrum wytwarzanych metabolitów pozwalają drobnoustrojom kolonizować niemal wszystkie materiały techniczne i budowlane (Gutarowska, 2013). W wyniku korozji wywoływanej przez organizmy żywe następuje obniżenie trwałości szeregu materiałów, do których zaliczyć można m.in.: metale i ich stopy, betony, wyroby ceramiczne, zaprawy budowlane, drewno, szkło, papier, farby i lakiery, włókna pochodzenia roślinnego i zwierzęcego, a także materiały mineralne (Gutarowska, 2013; Podraza, 2014; Korta-Pepłowska et al., 2016). Zainteresowanie tematyką biokorozji materiałów spowodowane jest aspektami ekonomicznymi, ekologicznymi oraz zdrowotnymi skutkami niekontrolowanej aktywności drobnoustrojów. Biodeterioracja różnego rodzaju tworzyw skutkuje pogorszeniem ich wytrzymałości, obniżeniem trwałości, pogarsza ich walory estetyczne, jak również przyczynia się do niszczenia zabytków (Wołejko, Matejczyk, 2011; Gutarowska, 2013; Adamiak et al., 2015).

2.9.3. Ochrona przed korozją

Globalne straty ekonomiczne spowodowane korozją szacowane są na kwotę ok. 40 miliardów dolarów - przewiduje się, iż są to wartości równoważne światowemu 5% PKB. W szacunkach kosztów nie uwzględniono degradacji zabytków, zbiorów muzealnych oraz wydatków zdrowotnych. Ochrona przedmiotów jest problemem gospodarczym, dlatego konieczne są świadome działania mające na celu zapobieganie i przeciwdziałanie zjawiskom korozji (Wołejko, Matejczyk, 2011; Gutarowska, 2013; Adamiak et al., 2015). Istnieje kilka zasadniczych sposobów przeciwkorozyjnej ochrony metali.

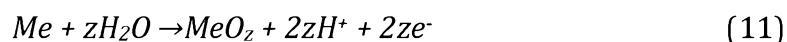
2.9.3.1. Inhibitory korozji

Inhibitory korozji to substancje, które powodują zmniejszanie szybkości korozji w wyniku hamowania procesów anodowych, katodowych lub dwóch równocześnie.

Inhibitory anodowe to najczęściej aniony, które przemieszczają się w kierunku powierzchni anody. Ze względu na sposób działania dzieli się je na utleniające (pasywujące): np. chromiany - Na_2CrO_4 , K_2CrO_4 , azotyny - NaNO_2 oraz nieutleniające: np. krzemiany - Na_2SiO_3 , benzoesany - $\text{C}_6\text{H}_5\text{COONa}$. Inhibitory pasywujące przesuwają potencjał metalu w kierunku dodatnim powodując zmianę procesów anodowych reakcji rozpuszczania metalu:



na reakcje tworzenia tlenków na powierzchni metalu:



Inhibitory nieutleniające to substancje alkaliczne o działaniu buforowym, które powodują tworzenie się na powierzchni metalu warstw trudno rozpuszczalnych osadów. Inhibitory katodowe to inaczej kationy, które osadzając się na katodzie w procesie chemicznym lub elektrochemicznym. Są przyczyną powstawania osadów utrudniających redukcję tlenu na katodzie, zmniejszają powierzchnię katodową lub zwiększają nadpotencjał wydzielania wodoru. Do najważniejszych należą: kationy niektórych metali ciężkich np. As^{3+} , Bi^{3+} , Sb^{3+} , wodorowęglan wapnia czy też siarczyny cynku. Inhibitory mieszane to najczęściej związki organiczne, które możemy podzielić na zawierające azot, siarkę lub dwa te pierwiastki równocześnie (Wranglén, 1985; Surowska, 2002).

2.9.3.2. Ochrona elektrochemiczna

Ochrona elektrochemiczna polega na zmianie potencjału elektrodowego metalu, a w efekcie zahamowaniu jego rozpuszczania. Wyróżniamy ochronę katodową i anodową, przy czym protekcja katodowa należy do częściej stosowanych (Wranglén, 1985). Ochrona katodowa bazuje na tym, że chroniony metal stanowi katodę ogniwa galwanicznego lub elektrolitycznego zasilanego prądem stały pochodzącym ze źródła zewnętrznego - anodą jest metal mniej szlachetny tzw. protektor. W przypadku stali, jako protektory stosuje się: magnez, cynk, aluminium i ich stopy, natomiast dla miedzi protektorem jest stal niestopowa. Ochrona anodowa oznacza, że zabezpieczany metal

stanowi anodę ogniwa - ten typ protekcji można realizować w układzie galwaniczny lub elektrolityczny. Proces zabezpieczania przed korozją polega na osiągnięciu potencjału, który gwarantuje zajście pasywacji poprzez zastosowanie szlachetnych dodatków stopowych takich jak: Pt, Pd, Ag, Cu lub za pomocą pokrywania chronionego materiału powłoką z Ti, Zr, Ta lub stali nierdzewnej (Wranglén, 1985; Surowska, 2002).

2.9.3.3. Powłoki ochronne

Powłoki ochronne możemy podzielić ze względu na materiał z jakiego zostały wykonane na: metaliczne, niemetaliczne oraz organiczne. Kolejnym kryterium różnicującym jest podział na powłoki czynne i bierne. Powłoki czynne to przede wszystkim wyroby malarskie: farby, lakiery i emalie. Do powłok biernych zaliczamy powłoki metaliczne, których skuteczność zależna jest od szczelności oraz stopnia pokrycia materiału chronionego. Powłoki malarskie pełnią również funkcje dekoracyjne – w tym celu wzbogaca się je barwnikami. Ich trwałość i antykorozyjna skuteczność zależy od predyspozycji materiału do starzenia, odporności na mechaniczne ścieranie oraz stopnia agresywności środowiska. Wśród powłok niemetalowych znajdują się emalie techniczne, tworzywa sztuczne, gumy, wieloskładnikowe pokrycia izolacyjne, ceramikę, a także warstwy konwersyjne powstałe na powierzchni metalu w wyniku reakcji jego atomów warstw zewnętrznych z anionami środowiska. Powłoki metalowe tworzone są z czystych metali lub ich stopów, które nakłada się na podłoża metalowe, rzadziej niemetalowe. Do najczęściej stosowanych metali zaliczamy: cynk, cynę, aluminium, miedź i mosiądz, ołów, nikiel, kadm, chrom oraz metale szlachetne (złoto, platynę i srebro). Pokrywanie metalicznymi powłokami ochronnymi odbywa się na sposób zanurzeniowy, natryskowy, napyłania próżniowego, platerowania (nakładanie powłoki metalicznej przez walcowanie lub przez detonację materiału wybuchowego), chemiczny i galwaniczny (Wranglén, 1985; Surowska, 2002).

3. Cel i metodyka badań

3.1. Pilotażowe badania procesu biodegradacji w półprzemysłowym kompaktowym bioreaktorze trójfazowym

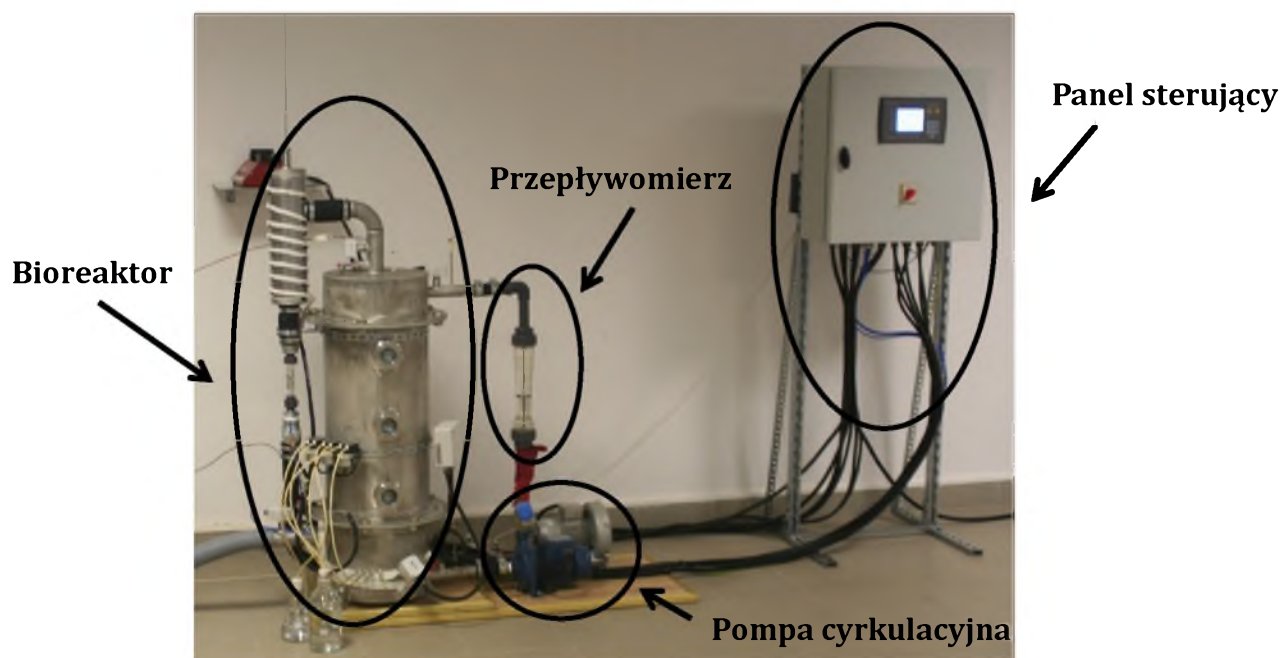
Badania procesu biodegradacji w półprzemysłowym kompaktowym bioreaktorze trójfazowym (KBT) polegały na bioremediacji z powietrza mieszaniny składającej się ze styrenu, siarczku dimetylu oraz etanolu. Wybrane lotne związki organiczne (LZO) są powszechnie spotykane w wielu gałęziach przemysłu farmaceutycznego (alkohol etylowy), zakładach chemicznych lub petrochemicznych (styren) oraz w oczyszczalniach ścieków (siarczki dimetylu) (Nielsen et al., 2007; Jaber et al., 2016).

3.1.1. Budowa bioreaktora

Bioreaktor o całkowitej wysokości 1,0 m i aktywnej objętości 48 dm³ zbudowano z trzech segmentów wykonanych ze stali nierdzewnej typu AISI 304L. Wybór stali podyktowany był zakładanym wykorzystaniem reaktora w atmosferze korozyjnej. Cała aparatura podłączona została do modułu sterującego z dedykowanym oprogramowaniem komputerowym, co przedstawiono na zdjęciach 4-5. Wewnątrz bioreaktora, faza ciekła oraz gazowa przepływały współprądowo do dołu przez wysoką na 0,6 m warstwę losowo rozmieszczonego materiału wypełniającego, którym były polietylenowe pierścienie Ralu o wymiarach 15 × 15 mm (> 100 000 sztuk luzem) (zdjęcia 6-7).



Zdjęcie 4. Wnętrze reaktora KBT (pustego oraz wypełnionego złożem, na którym znajdowała się warstwa biofilmu).



Zdjęcie 5. Reaktor KBT wraz z modułem sterującym (Kasperczyk et. al., 2014).



Zdjęcie 6. Polietylenowe pierścienie Ralu przed użyciem.



Zdjęcie 7. Polietylenowe pierścienie Ralu pokryte biofilmem.

Wodny roztwór soli mineralnych oraz pierwiastków śladowych rozprowadzano w sposób ciągły za pomocą pomp cyrkulacyjnych. Bioreaktor zaszczerpiono kulturą mikroorganizmów dostarczonych przez firmę Ekoinwentyka Sp. z o.o., w tym szczepami bakteryjnymi, które wyizolowano ze ścieków, *Pseudomonas sp.*, a następnie zaadaptowano do degradacji badanej mieszaniny LZO.



Zdjęcie 8. Wyciek z bioreaktora KBT zawierający mikroorganizmy zawieszone w fazie ciekłej.

3.1.2. Parametry procesu biodegradacji

W celu osiągnięcia maksymalnej wydajności procesu biodegradacji niezbędna jest kontrola biologicznych i fizykochemicznych parametrów pracy bioreaktora. Pierwszym z analizowanych parametrów był czas retencji pustego złoża wyznaczany za pomocą równania

$$EBRT = \frac{V_r}{Q} \quad (12)$$

gdzie:

V_r – objętość złoża [m^3]

Q – szybkość przepływu powietrza [$m^3 \cdot h^{-1}$]

Faktyczny czas przebywania powietrza w złożu (τ) określa się za pomocą wzoru

$$\tau = \frac{V_r \cdot P}{Q} \quad (13)$$

gdzie:

P - porowatość złoża

Kolejnym parametrem opisującym pracę bioreaktora jest wlotowe obciążenie masowe, które oznacza ilość wprowadzanego zanieczyszczenia wyrażoną wzorem

$$MS = \frac{Q \cdot C_{gi}}{V_r} \quad (14)$$

gdzie:

C_{gi} - stężenie substancji na wlocie do reaktora [$\text{g} \cdot \text{m}^{-3}$]

Wydajność systemu określa się za pomocą wydajności eliminacji (EC) oraz wydajności usuwania (RE). Zdolność eliminacji definiowana jest jako masa zanieczyszczeń ulegających degradacji przypadająca na jednostkę objętości materiału filtracyjnego w określonej jednostce czasu i wyrażana jest wzorem

$$EC = \frac{(C_{gi} - C_{go}) \cdot Q}{V_r} \quad (15)$$

gdzie:

C_{go} - stężenie substancji na wylocie z reaktora [$\text{g} \cdot \text{m}^{-3}$]

Kolejnym istotnym parametrem jest wydajność usuwania definiowana jako różnica pomiędzy stężeniem LZO w gazach wlotowych i wylotowych z bioreaktora podzielona przez stężenie wlotowego LZO i wyrażoną w procentach według równania:

$$RE = \frac{(C_{gi} - C_{go})}{C_{gi}} \cdot 100\% \quad (16)$$

(Kasperczyk, Urbaniec, 2015).

3.1.3. Biodegradacja - przebieg doświadczenia

Przedmiotem badań pilotażowych była optymalizacja wydajności procesu biodegradacji mieszaniny alkoholu etylowego, styrenu oraz siarczku dimetylu

w kompaktowym bioreaktorze trójfazowym. Badania empiryczne polegały na dobraniu optymalnych parametrów pracy bioreaktora KBT w celu uzyskania maksymalnej wydajności procesu oczyszczania powietrza. Warunki środowiskowe przeprowadzanego procesu biodegradacji zostały indywidualnie zaprojektowane z uwzględnieniem oczyszczanej grupy związków, a także wymagań mikroorganizmów zasiedlających złożę. Dla obecnej w bioreaktorze populacji przyjęto następujące parametry: $T = 27 \pm 3^{\circ}\text{C}$, $\text{pH} = 7 \pm 0,15$. Substancje odżywcze, niezbędne do prawidłowego funkcjonowania mikroorganizmów żyjących w warstwy biologicznej, dostarczano w postaci wodnych roztworów soli (17 g KH_2PO_4 , 0,335 g $\text{CaCl}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$, 5 g $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$, 2,9 g $\text{MgSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$, 22,5 g $\text{Na}_2\text{HPO}_4 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$, 1g $\text{C}_{10}\text{H}_{14}\text{O}_8\text{N}_2\text{Na}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, 40 ml 10% KOH, rozpuszczonych w 10 L H_2O).

W celu obliczenia wydajności procesu biodegradacji wyrażanego współczynnikiem konwersji w funkcji wybranych parametrów pracy bioreaktora KBT (przepływu gazu, cieczy, stężenia wlotowego badanej mieszaniny) wykonano systematyczne badania empiryczne polegające na monitorowaniu stężenia mieszaniny LZO w strumieniu wlotowym (c_{gi}) i wylotowym (c_{go}) bioreaktora KBT. W eksperymencie wykorzystano konwencjonalne techniki analizy instrumentalnej, takie jak chromatografia gazowa. Pomiary wykonano za pomocą chromatografu gazowego Varian Star 3400 wyposażonego w detektor płomieniowo jonizacyjny oraz kolumnę kapilarną VF-WAXms CP9216 o długość 30 m i średnicy 0,53 nm. Jako gaz nośny wykorzystano hel (czystość 5,0).

Faza immobilizacji (osadzania i adaptacji) drobnoustrojów na materiale wypełnienia w bioreaktorze trwała 14 dni. Przepływ fazy gazowej wynosił $6 \text{ m}^3 \cdot \text{h}^{-1}$ a przepływ fazy ciekłej $1,2 \text{ m}^3 \cdot \text{h}^{-1}$. Etap uznano za zakończony, gdy współczynnik absorpcji wycieku z bioreaktora osiągnął stabilną wartość 0,02 mierzoną za pomocą spektrofotometru Hach Lange 2800.

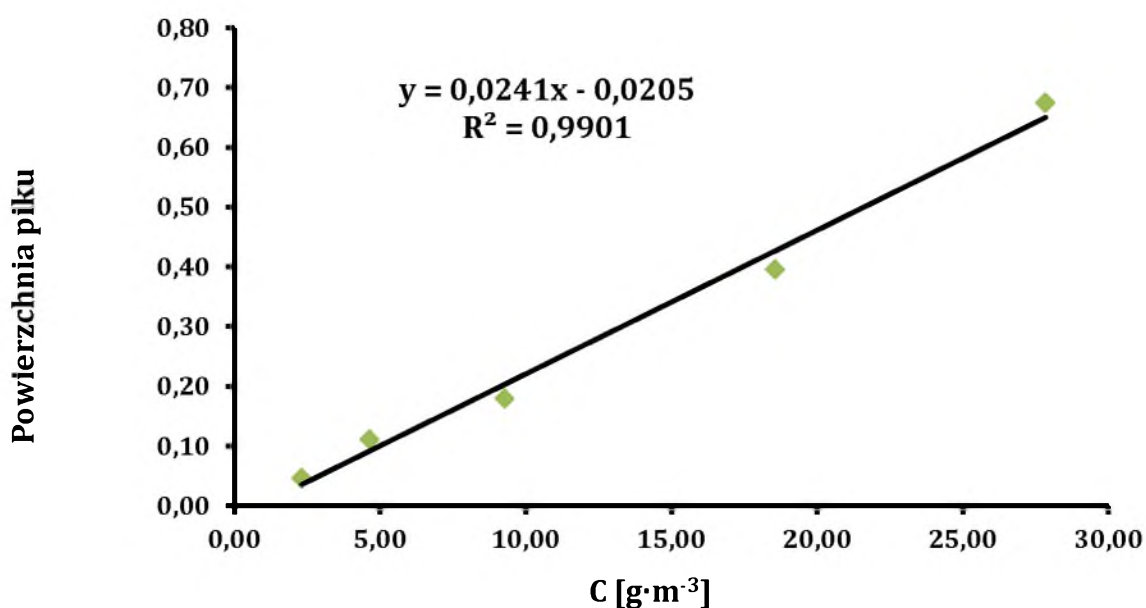
Podczas eksperymentu polegającego na optymalizacji warunków pracy bioreaktora, przepływ gazu wynosił od 3 do $9 \text{ m}^3 \cdot \text{h}^{-1}$ (EBRT wynosiło wtedy od 19,2 do 57,6), natomiast przepływ cieczy utrzymywano na stałym poziomie i wynosił $1,2 \text{ m}^3 \cdot \text{h}^{-1}$. Stężenie styrenu wynosiło w zakresie od 0,236 do $1,993 \text{ g} \cdot \text{m}^{-3}$, stężenie siarczku dimetylu od 0,027 do $0,061 \text{ g} \cdot \text{m}^{-3}$, natomiast stężenie alkoholu etylowego od 0,045 do $0,178 \text{ g} \cdot \text{m}^{-3}$. Parametry zmieniano periodycznie co 5 dni. W czasie trwania każdej serii pomiarowej, stężenie wlotowe i wylotowe gazów było stale monitorowane.

Ilościową analizę mikroorganizmów zawieszonych w recyrkulującym roztworze mineralnym wykonano za pomocą metod spektrofotometrycznych przy użyciu

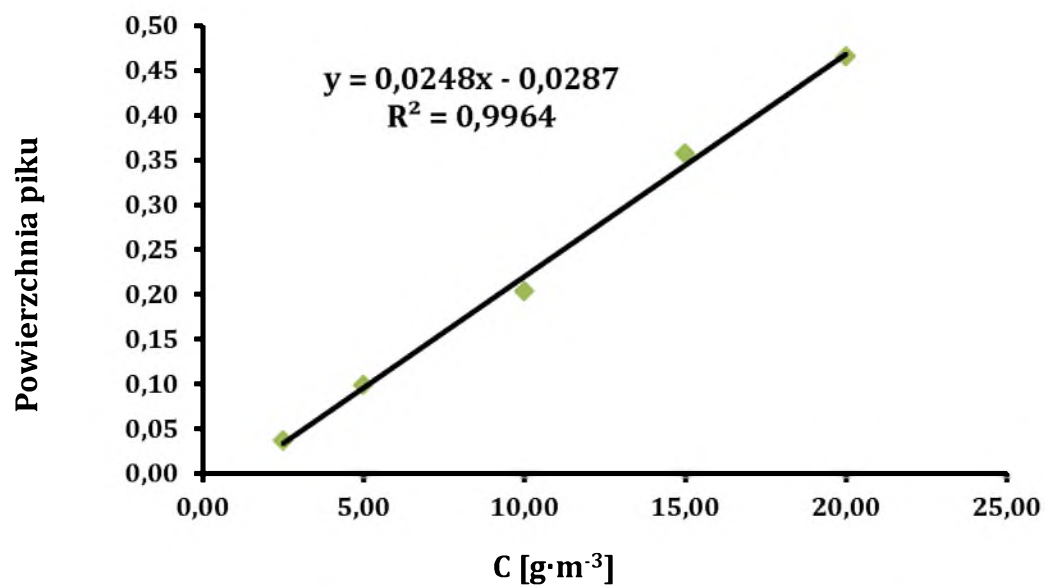
spektrofotometru Hach Lange 2800 (zakres długości fal: 340-900 nm; dokładność pomiaru długości fali: $\pm 1,5$ nm; rozdzielczość długości fali: 1 nm; widmowa szerokość pasma: 5 nm; źródło promieniowania: lampa wolframowa). Absorbancję wycieku z bioreaktora mierzono przy długości fali wynoszącej 550 nm.

3.1.4. Krzywe wzorcowe badanych substancji

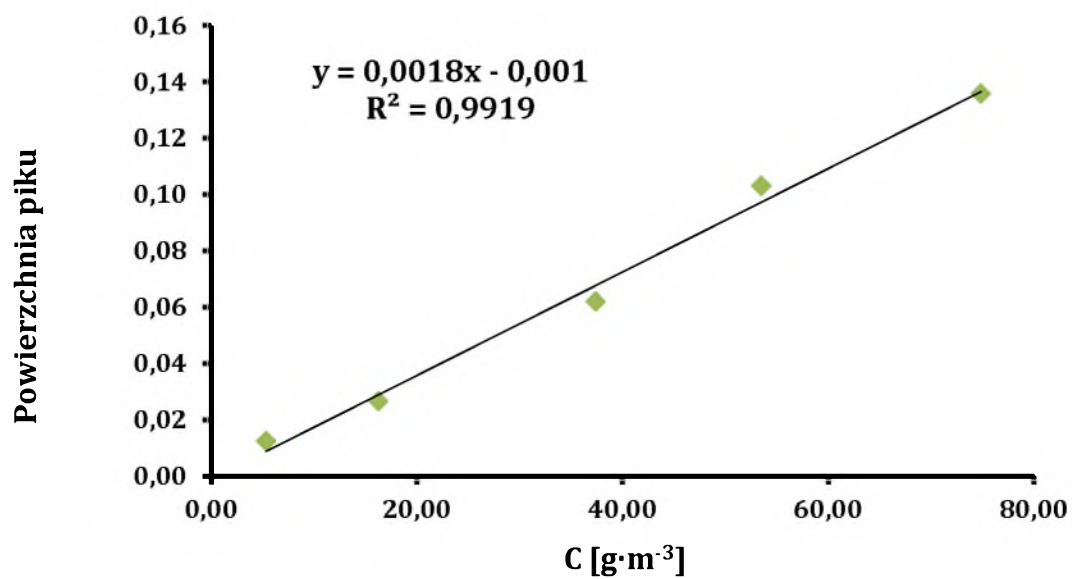
W celu ilościowej interpretacji danych otrzymanych w trakcie analizy chromatograficznej gazów wlotowych i wylotowych z bioreaktora (stężenia w funkcji powierzchni piku chromatograficznego) sporządzono krzywe wzorcowe badanych substancji, które charakteryzowały się wysokim współczynnikiem regresji ($> 0,99$).



Wykres 2. Krzywa wzorcowa dla alkoholu etylowego.



Wykres 3. Krzywa wzorcowa dla siarczku dimetylu.



Wykres 4. Krzywa wzorcowa dla styrenu.

3.1.5. Oznaczanie mikroorganizmów zasiedlających złożę

Oznaczanie mikroorganizmów zasiedlających złożę wykonane zostało przez dr Sławomira Sułowicza na wydziale Biologii i Ochrony Środowiska Uniwersytetu Śląskiego w Katowicach.

W celu identyfikacji bakteryjnych składników biofilmu powstałego w komorze reaktora pobrano próbkę materiału wypełniającego złożę, a następnie przygotowano z niej roztwór zawierający 0,85% chlorku sodu, po czym umieszczono w sondzie ultradźwiękowej (Pol-Sonic 3) o mocy 2×160 W na 10 minut. Kolejne 10-krotne rozcieńczenia zawiesin bakteryjnych umieszczono na płytkach agarowych LB, które następnie inkubowano w temperaturze 28°C przez 24 h. Czyste kultury dziesięciu dominujących szczepów bakterii uzyskano techniką posiewu redukcyjnego. Szczepy bakteryjne zidentyfikowano na podstawie zawartości estrów metylowych kwasów tłuszczowych wyekstrahowanych z każdego izolatu - zgodnie ze standardem oraz zalecaną procedurą polegającą na zmydłaniu, derywatyzacji, ekstrakcji i końcowym przemywaniu zasadą potasową (Microbial ID Inc., 1999). Faza organiczna zawierająca komórkowe FAME oddzielona była techniką chromatografii gazowej za pomocą chromatografu Agilent Technologies 7820A GC na kolumnie kapilarnej Agilent 19091B-102 Ultra z wypełnieniem w postaci 2,5% fenylometylosiloksanu; o długości 25 m, wewnętrzną średnicą 0,2 mm i grubością filmu 0,33 μ m z wodorem jako gazem nośnym. FAME zostały wykryte za pomocą detektora FID i zidentyfikowane za pomocą oprogramowania MIDI Microbial Identification System (Sherlock Metoda TSBA 6 i biblioteka TSBA 6; MIDI, Inc., Newark, DE, USA).

3.1.5.1. Klasyfikacja mikroorganizmów w złożu

Badania wykazały, iż powstały w bioreaktorze biofilm został utworzony przede wszystkim przez Gram-ujemne bakterie z rodzaju *Cedecea davisae* oraz *Pseudomonas species* (tabela 10). *Cedecea davisae* jest członkiem rodziny *Enterobacteriaceae*, blisko spokrewnionym z *Serratia bacteria*. Bakterie z gatunku *Cedecea* są zdolne do rozwoju infekcji, m.in. zapalenia płuc, infekcji tkanek miękkich, infekcji dróg moczowych oraz posocznicy (Peretz et al., 2013). *Cedecea davisae* zaklasyfikowana została również do drobnoustrojów występujących w beztlenowych bioreaktorach membranowych

zasilanych syntetycznymi ściekami (Win et al., 2016), jako bakteria rozkładająca fosforany w glebie (Yang et al., 2012). Gatunki bakterii z rodzaju *Pseudomonas* są często przedstawicielami drobnoustrojów zasiedlających bioreaktory membranowe, które to wykorzystywane są do transformacji i/lub degradacja związków organicznych (Gonzalez et al., 2001; Kim and Kim, 2005; Nuansawan et al., 2016).

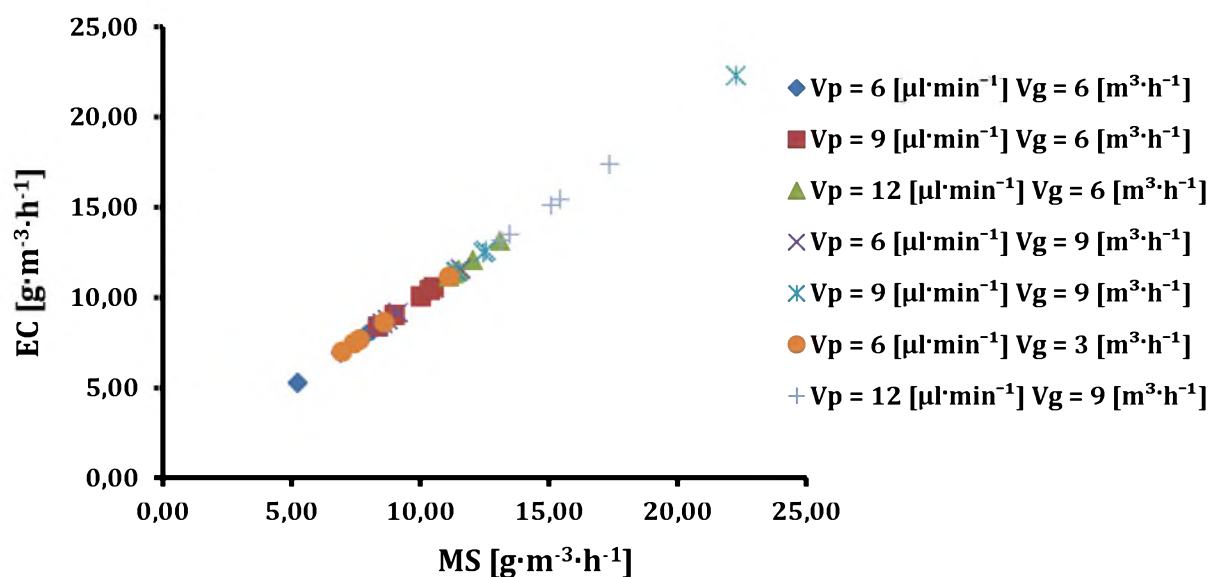
| Numer | Skala podobieństwa | Oznaczony gatunek | Klasyfikacja |
|-------|--------------------|--|--------------|
| 1 | 0,7971 | <i>Serratia-marcescens</i> -GC podgrupa B | Gram-ujemna |
| 2 | 0,8166 | <i>Pseudomonas-putida</i> -biotyp A | Gram-ujemna |
| 3 | 0,7613 | <i>Bacillus-cereus</i> -GC podgrupa A | Gram-ujemna |
| 4 | 0,8087 | <i>Pseudomonas-putida</i> -biotyp A | Gram-ujemna |
| 5 | 0,8887 | <i>Stenotrophomonas-maltophilia</i> | Gram-ujemna |
| 6 | 0,8327 | <i>Cedecea-davisae</i> | Gram-ujemna |
| 7 | 0,7519 | <i>Rhodococcus-erythropolis/R.globerulus/N.globerula</i> | Gram-ujemna |
| 8 | 0,8718 | <i>Cedecea-davisae</i> | Gram-ujemna |
| 9 | 0,8215 | <i>Cedecea-davisae</i> | Gram-ujemna |
| 10 | 0,5820 | <i>Pseudomonas-stutzeri</i> | Gram-ujemna |

Tabela 10. Dominujące szczepy bakterii wyizolowane z biofilmu zasiedlającego KBT-identyfikacja metodą FAME.

3.1.6. Biodegradacja - wyniki analizy chromatograficznej

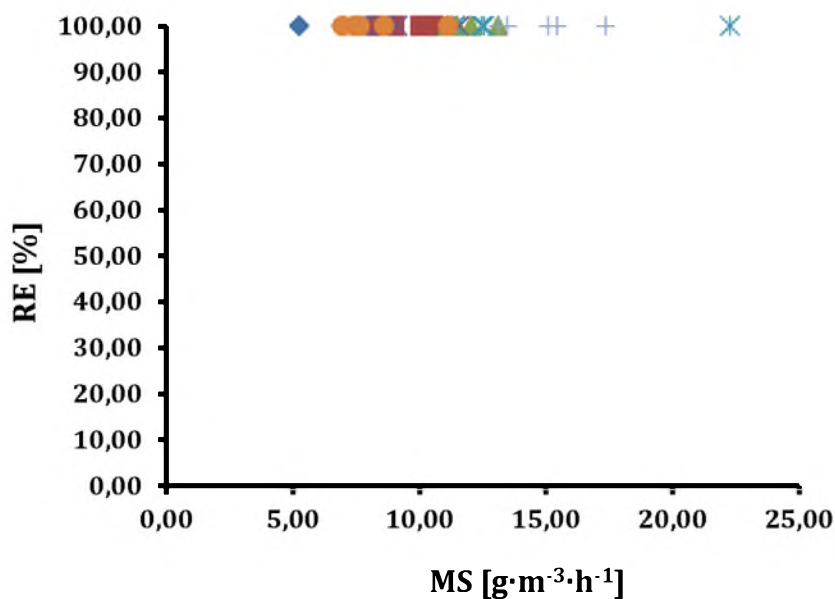
3.1.6.1. Alkohol etylowy

W prawie całym zakresie określonego ładunku zanieczyszczeń specyficzna zdolność eliminacji etanolu wyniosła praktycznie 100%.



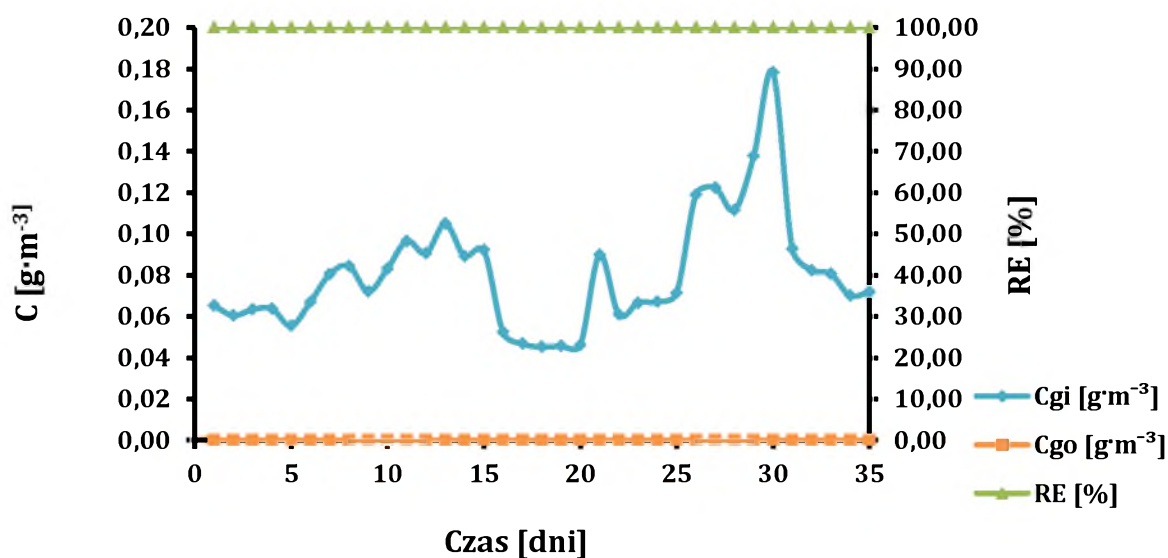
Wykres 5. Wydajność eliminacji wyrażona w funkcji obciążenia masowego dla alkoholu etylowego w trójskładnikowej mieszaninie LZO.

Świadczy to o dobrej adaptacji mikroorganizmów do degradacji tego zanieczyszczenia przy różnych wartościach dawkowania V_p (6, 9, 12 $\mu\text{l} \cdot \text{min}^{-1}$) i natężenia przepływu gazu wlotowego V_g (3, 6, 9 $\text{m}^3 \cdot \text{h}^{-1}$) (wykresy 5-6).



Wykres 6. Wydajność usuwania wyrażona w zależności od obciążenia masowego dla alkoholu etylowego w trójskładnikowej składnikowej mieszaninie LZO.

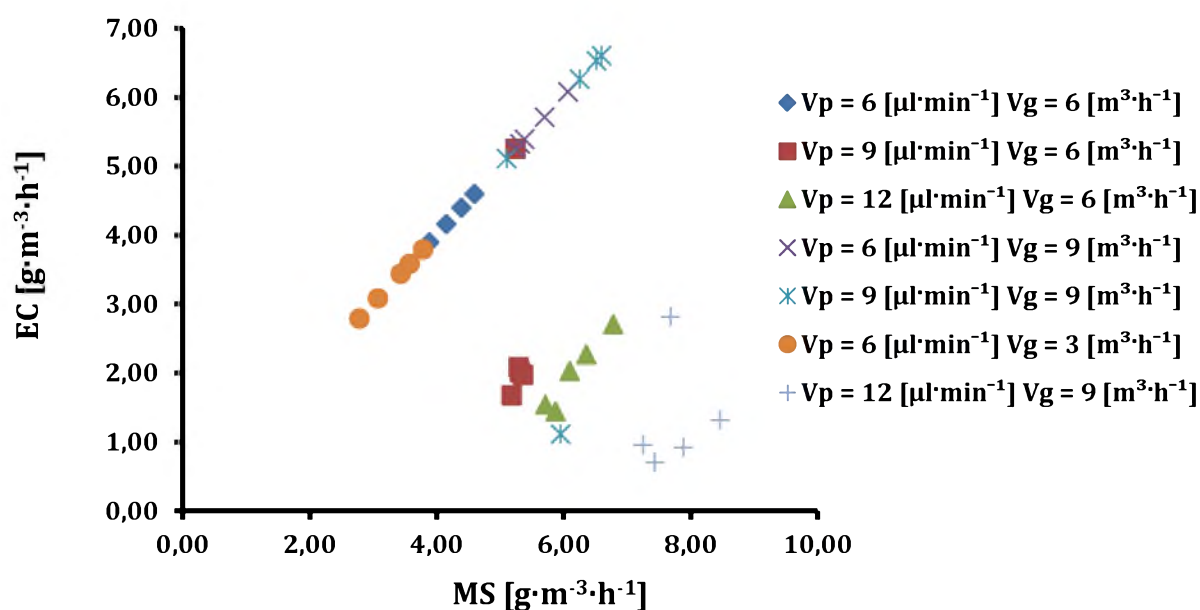
W tym przypadku, 4-krotny wzrost stężenia etanolu w gazie wlotowym nie wpłynął negatywnie na skuteczność oczyszczania powietrza w analizowanym zakresie parametrów eksploatacyjnych.



Wykres 7. Wydajność usuwania alkoholu etylowego w trójskładnikowej mieszaninie LZO wyrażona w zależności od stężenia wlotowego i wylotowego oraz czasu.

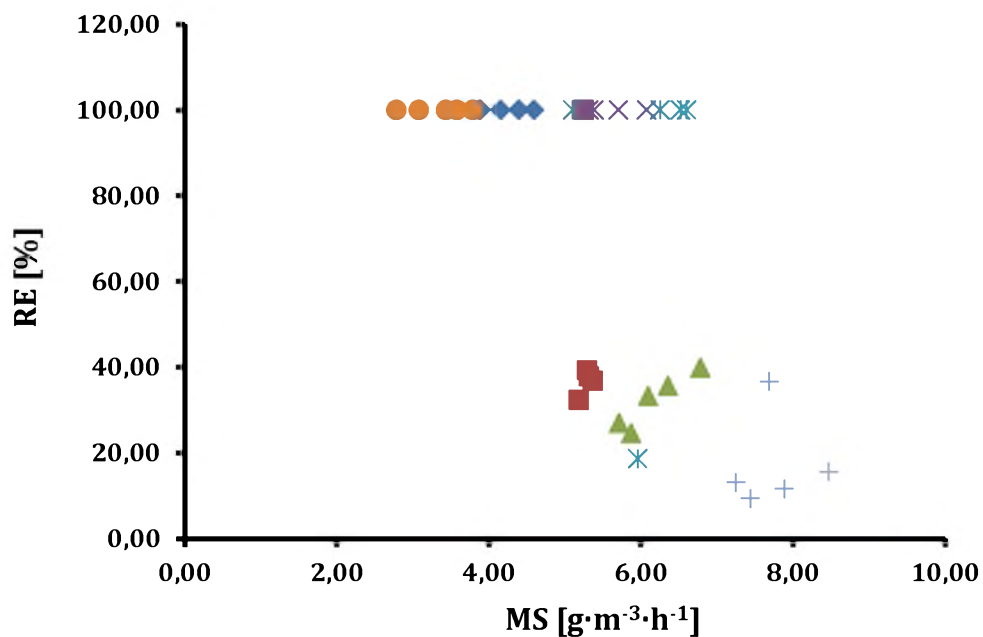
3.1.6.2. Siarczek dimetylu

Podobne wyniki uzyskano dla siarczku dimetylu, gdzie duże obciążenie flory bakteryjnej zanieczyszczeniami relatywnie dobrze koresponduje ze zwiększoną zdolnością eliminacji osiągając optymalne $RE > 99\%$, zwłaszcza dla $MS < 5 \text{ g}\cdot\text{m}^{-3}\cdot\text{h}^{-1}$ (wykresy 8-9).

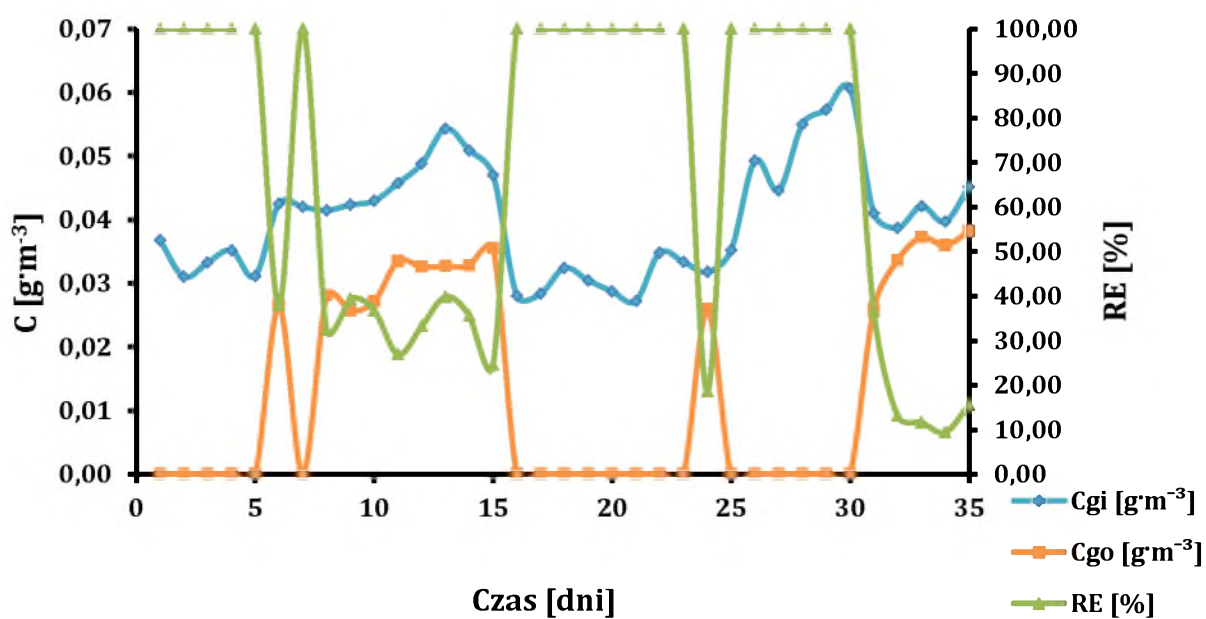


Wykres 8. Wydajność eliminacji wyrażona w funkcji obciążenia masowego dla siarczku dimetylu w trójskładnikowej mieszance LZO.

Przy wyższym stężeniu siarczku dimetylu w mieszance LZO ($V_p = 9, 12 \mu\text{l}\cdot\text{min}^{-1}$) współczynnik konwersji gwałtownie spada, ponieważ proces biodegradacji jest prawdopodobnie hamowany przez ubytek tlenu ($V_g = 6 \text{ m}^3\cdot\text{h}^{-1}$) oraz tworzenie się produktów przemian. Zwiększona podaż tlenu ($V_g = 9 \text{ m}^3\cdot\text{h}^{-1}$) w połączeniu ze zmniejszonym stężeniem zanieczyszczeń ($V_p < 12 \mu\text{l}\cdot\text{min}^{-1}$) spowodowała przywrócenie wysokiej efektywności procesu, aż do osiągnięcia pierwotnej skuteczności usuwania w zakresie $MS > 5 \text{ g}\cdot\text{m}^{-3}\cdot\text{h}^{-1}$.



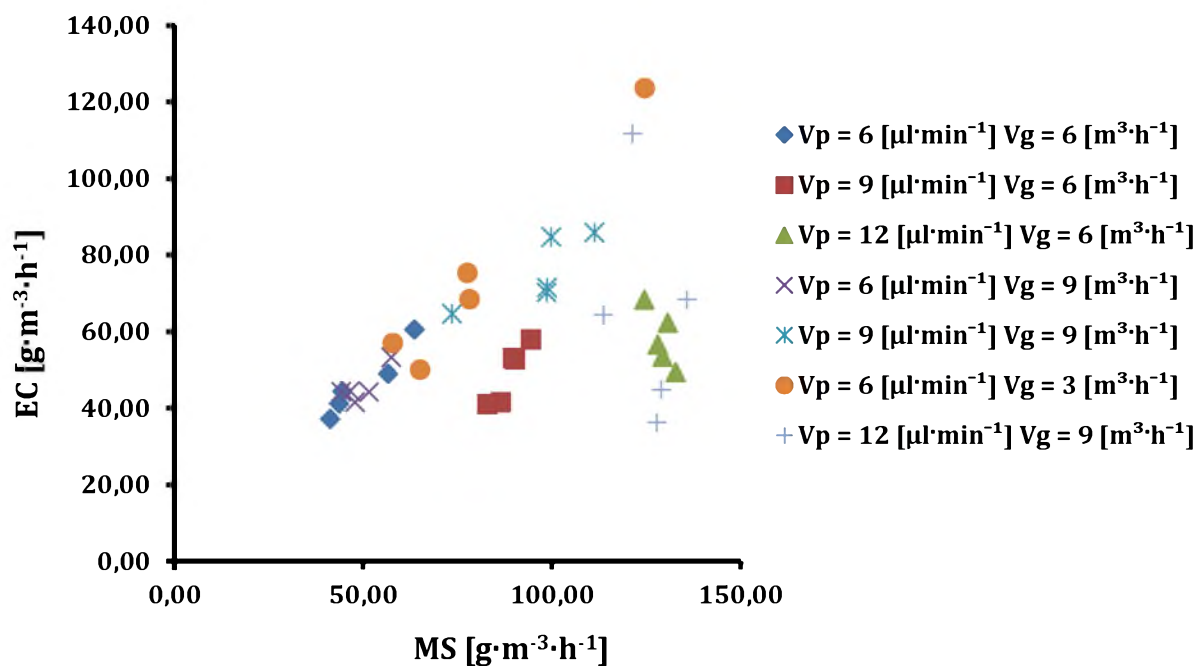
Wykres 9. Wydajność usuwania wyrażona w zależności od obciążenia masowego dla siarczku dimetylu w trójskładnikowej mieszaninie LZO.



Wykres 10. Wydajność usuwania siarczku dimetylu w trójskładnikowej mieszaninie LZO wyrażona w zależności od stężenia wlotowego i wylotowego oraz czasu.

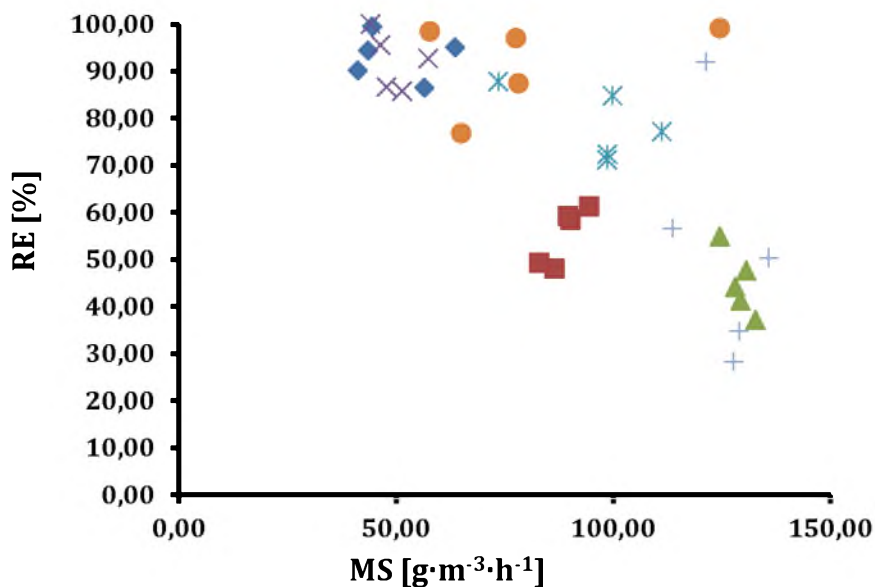
3.1.6.3. Styren

Specyficzne obciążenie styrenu do $110 \text{ g}\cdot\text{m}^{-3}\cdot\text{h}^{-1}$ koresponduje ze średnim współczynnikiem konwersji na poziomie powyżej 85%, co zilustrowano na wykresach 11-12.

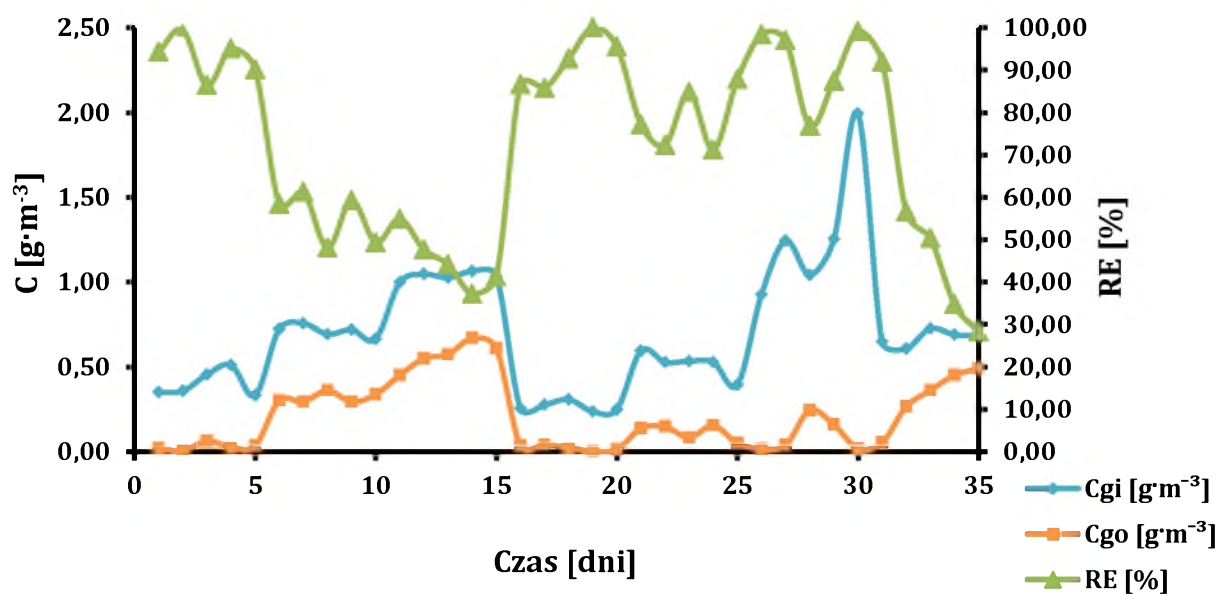


Wykres 11. *Wydajność eliminacji wyrażona w funkcji obciążenia masowego dla styrenu w trójskładnikowej mieszaninie LZO.*

Przedstawione dla styrenu wyniki potwierdzają intuicyjne przypuszczenia, iż przy wzroście ładunku zanieczyszczeń ($MS > 120 \text{ g}\cdot\text{m}^{-3}\cdot\text{h}^{-1}$) współczynnik konwersji biodegradacji zmniejsza się (do średniej wartości 40%), nawet jeśli bioreaktor działa przy zwiększonym natężeniu przepływu w fazie gazowej ($V_g = 6 \rightarrow 9 \text{ m}^3\cdot\text{h}^{-1}$).



Wykres 12. Wydajność usuwania wyrażona w zależności od obciążenia masowego styrenu w trójskładnikowej mieszaninie LZO.



Wykres 13. Wydajność usuwania styrenu w trójskładnikowej mieszaninie LZO wyrażona w zależności od stężenia wlotowego i wylotowego oraz czasu.

3.1.7. Biodegradacja - dyskusja wyników

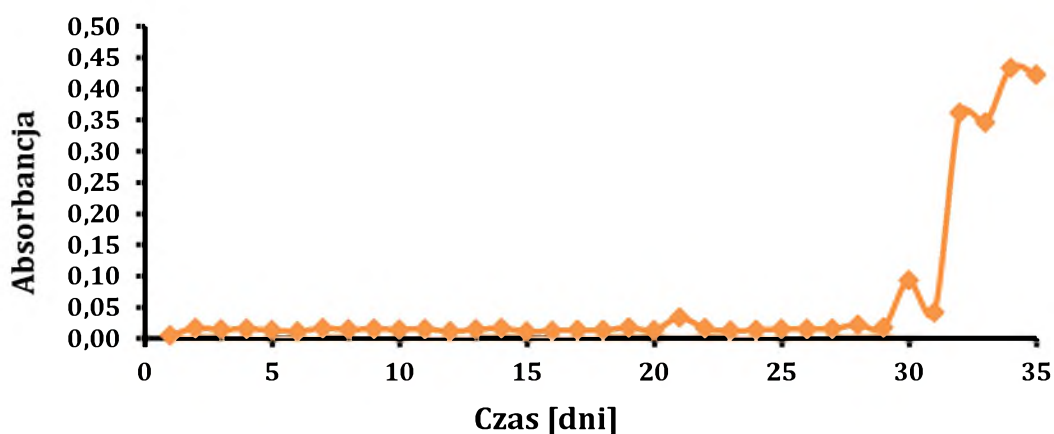
Średni współczynnik konwersji dla 3-składnikowej mieszaniny LZO był wyższy niż 95% w dolnym zakresie poszczególnych stężeń zanieczyszczeń i zasadniczo spadł do 80% w zakresie średnim, przy 55% w wyższych stężeniach zanieczyszczeń. Jednakże, skuteczność biodegradacji etanolu jest stabilna w całym badanym zakresie obciążeń masowych jak wykazano na wykresie 6. W trakcie trwania eksperymentu analizie poddano również trzy ważne parametry: stężenie zanieczyszczeń na wlocie i wylocie bioreaktora oraz skuteczność usuwania zanieczyszczeń w funkcji czasu (wykresy 7, 10, 13). Jak zilustrowano na wykresie 8, etanol łatwo ulega biodegradacji, niezależnie od zmiennego stężenia tego zanieczyszczenia w strumieniu powietrza wlotowego. Wzrost stężenia wlotowego/wylotowego siarczku dimetylu (wykres 10) i styrenu (wykres 13) odnotowany w ciągu pierwszych 5 dni eksperymentu koreluje z relatywnie wysokim współczynnikiem konwersji o średniej wartości $RE > 96\%$. Po zwiększeniu stężeń zanieczyszczeń w wlotowym/wylotowym strumieniu powietrza pomiędzy 5 a 15 dniem, wydajność oczyszczania powietrza zarówno dla siarczku dimetylu, jak i styrenu została obniżona o ponad 50%, na co wskazuje średnia skuteczność usuwania ($RE \approx 45\%$). W konsekwencji, stężenie wszystkich zanieczyszczeń w mieszaninie LZO gwałtownie spadło w dniu 15-tym, a zadowalająca wydajność procesu została przywrócona w ciągu następnych 10 dni. Końcowa część eksperymentu laboratoryjnego (dni 25-30) poświęcona była badaniu wydajności biofiltracji po zmianie stężeń zanieczyszczeń do wartości maksymalnych. Zaskakującym jest, iż późniejszy wzrost stężenia LZO w strumieniu powietrza w połączeniu ze zmniejszonym przepływem powietrza ($V_g = 9 \rightarrow 3 \text{ m}^3 \cdot \text{h}^{-1}$) nie pogorszył współczynnika konwersji, potwierdzając zdolności adaptacyjne bioflory. Pomimo silnego wzrostu stężeń LZO w wlotowym/wylotowym strumieniu powietrza między 25 a 30 dniem eksperymentu nie wystąpiło zatrucie mikroflory. Tak więc, odpowiednio dobrane i przystosowane mikroorganizmy nie tylko przeżyły, ale nadal skutecznie degradowały mieszaninę LZO ($RE > 95\%$). Założono, iż siarczek dimetylu (związek zawierający siarkę) wywiera pewien wpływ na biodegradację styrenu poprzez tzw. efekt „pół-synergiczny”, gdyż utleniające siarkę gatunki bakterii przekształcają siarczki w siarkę elementarną (lub siarczany) z wytwarzaniem elektronów. W warunkach aerobowych tlen jest pochłaniaczem elektronów, co może tłumaczyć korzystny wpływ zmian przepływu powietrza wlotowego (Chen et al., 2013; Montalvo et

et al.,2016; Toth et al., 2015). Zarejestrowaną skuteczność usuwania zanieczyszczeń można częściowo wyjaśnić intensywnym wzrostem masy na tym etapie eksperymentu, który pośrednio zaobserwowano przy zwiększonej absorbancji (wykres 14). W wyniku niezamierzonego zatkania się materiału wypełniającego złożę (tzw. cloggingu), który prawdopodobnie spowodowany został nadmiernym wzrostem biomasy (wzrost absorbancji oraz spadek ciśnienia) - zaobserwowano nagły spadek wydajności biosystemu (wykresy 14-15). Odnotowana wysoka wydajność usuwania etanolu w czasie dezaktywacji złoża może być związana z relatywnie dużą rozpuszczalnością tej substancji w wodzie oraz biodostępnością - etanol stanowi źródło węgla oraz energii dla mikroorganizmów.

3.1.7.1. Parametry operacyjne, a zatykanie złoża

W celu uzyskania maksymalnej wydajności procesu oczyszczania powietrza przeprowadzono badania empiryczne, które polegały na dobraniu optymalnych parametrów pracy bioreaktora KBT oraz monitorowaniu warunków środowiskowych, m.in. temperatury, pH, ciśnienia panującego w KBT oraz absorbancji dla określenia optymalnych parametrów życia drobnoustrojów zasiedlających złożę. Badanie przeprowadzono zgodnie z dwuetapowym harmonogramem eksperymentalnym, który obejmował:

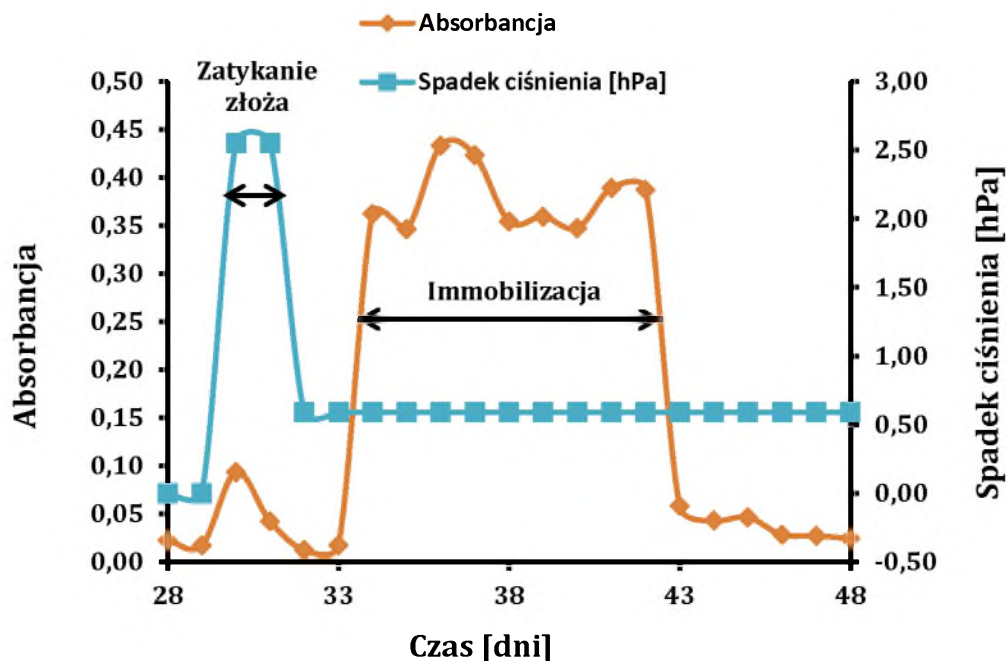
- fazę immobilizacji (osadzania i adaptacji) mikroorganizmów na materiale wypełnienia w bioreaktorze, która trwała 14 dni. Przepływ fazy gazowej wynosił $6 \text{ m}^3 \cdot \text{h}^{-1}$ a przepływ fazy ciekłej $1,2 \text{ m}^3 \cdot \text{h}^{-1}$. Etap uznano za zakończony, gdy współczynnik absorbancji wycieku z bioreaktora osiągnął stabilną wartość 0,02.
- fazę badania wydajności biodegradacji LZO, podczas której przepływ gazu wynosił od 3 do $9 \text{ m}^3 \cdot \text{h}^{-1}$ (EBRT wynosiło wtedy od 19,2 do 57,6), natomiast przepływ cieczy utrzymywano na stałym poziomie i wynosił $1,2 \text{ m}^3 \cdot \text{h}^{-1}$. Stężenie styrenu wynosiło od 0,236 do $1,993 \text{ g} \cdot \text{m}^{-3}$, stężenie siarczku dimetylu od 0,027 do $0,061 \text{ g} \cdot \text{m}^{-3}$, natomiast stężenie alkoholu etylowego od 0,045 do $0,178 \text{ g} \cdot \text{m}^{-3}$.



Wykres 14. Absorbancja w funkcji czasu.

Wdrożenie procesu biodegradacji do zastosowań przemysłowych wymaga wcześniejszego zebrania danych empirycznych dotyczących występowania przypadkowych wahań parametrów pracy KBT lub innych, niezamierzonych przerw w procesie, a także określenia czasu niezbędnego do regeneracji złoża i odzyskania stabilnych warunków procesu po awarii. Jednym z możliwych powodów zakłóceń jest dynamiczne przeciążenie zanieczyszczeniami, co powoduje zatykanie się złoża oraz konieczność regeneracji kultur bakterii i odbudowy zdolności oczyszczających systemu. Okazało się, iż losowe rozmieszczenie wypełnienia w złożu powoduje jego gorszą wentylację, zatrzymywanie wody, wyższe spadki ciśnienia oraz zwiększa podatność na zatykanie złoża (tzw. clogging), które spowodowane jest nadmiernym wzrostem biomasy. Spadek ciśnienia i zatykanie się złoża są znanymi zjawiskami występującymi w biofiltrach, które zależne są głównie od rodzaj materiału wypełnienia, rozmiaru i kształtu podstawowych elementów złoża, zawartości wilgoci, prędkości przepływu gazu oraz wzrostu biomasy. Nadmierny przyrost mikroorganizmów nie zawsze zapewnia zwiększenie wydajności biodegradacji, ponieważ zagęszczający się biofilm prowadzi do poważnych zakłóceń pracy bioreaktorów powodując obserwowany opór przepływ gazu lub cieczy przez materiał wypełnienia.

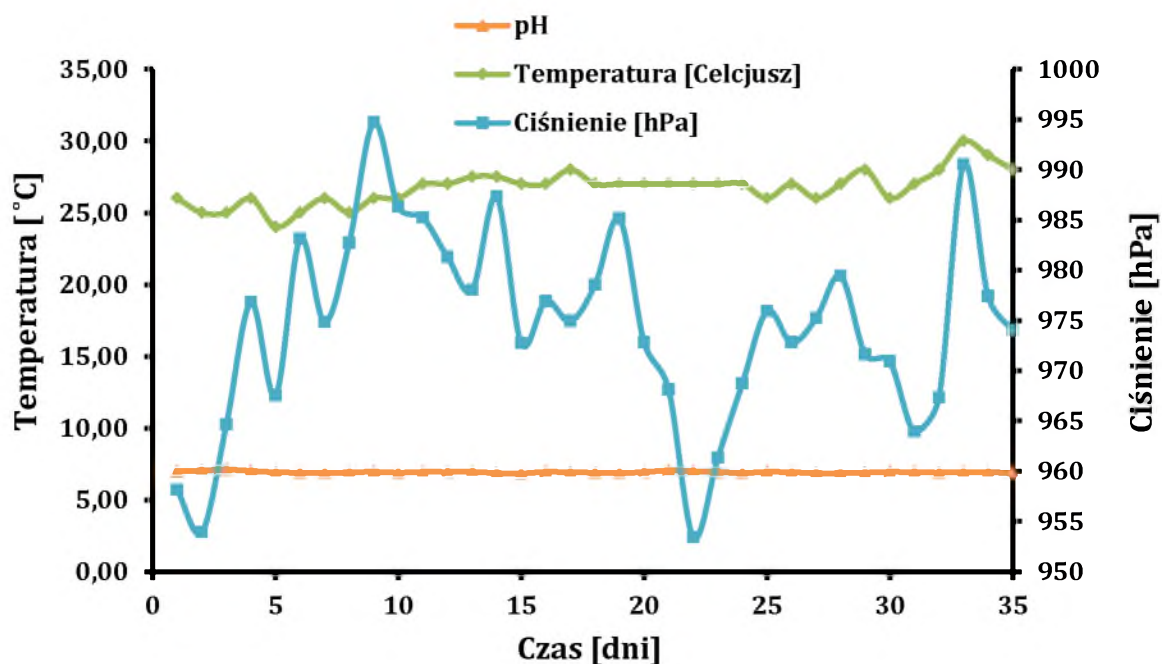
Zmiany grubości biofilmu kontrolowano poprzez stałą rejestrację spadku ciśnienia w złożu. Jego wartość maksymalną wynoszącą 2,5 hPa określono przy przepływie gazu o wartości $9 \text{ m}^3 \cdot \text{h}^{-1}$ w 31-y dniu przebiegu procesu (wykres 15).



Wykres 15. Zatykanie oraz regeneracja złoża.

Powrót do wcześniejszej sprawności bioreaktora trwał 3 dni. W podjętej próbie przywrócenia pierwotnej efektywności złoża zastosowano podwojony strumień cieczy zraszającej złożo w połączeniu z ograniczeniem przepływu zanieczyszczeń/substancji odżywczych. Dodatkowo, pierścienie Ralu zostały przemyte w redestylowanej wodzie po uprzednim rozmontowaniu sprzętu. Intensywna irygacja materiału wypełnienia spowodowała zauważalny wzrost mikroorganizmów zawieszonych w fazie ciekłej, co przyczyniło się do obserwowanego wzrostu absorbancji. Ciecz była zwracana do obiegu bez dostarczania zanieczyszczonego powietrza, aby ułatwić ponowne zasiedlenie populacji bakterii na wypełnieniu, co określa się etapem immobilizacji mikroflory na materiale wypełnienia. W ciągu następnych 14 dni, po ponownym uruchomieniu systemu, uzyskano stabilną odpowiedź drobnoustrojów na zmieniające się stężenia zanieczyszczeń z korzystnym długoterminowym współczynnikiem skuteczności usuwania polutantów z 3-składnikowej mieszaniny LZO. W celu uniknięcia wysuszenia złoża po przypadkowej awarii systemu, wlotowy strumień powietrza musi być stale nawilżany, aby uzupełnić zasoby wody w złożu i zapewnić odpowiednią wilgotność środowiska reakcji. Podczas 3-dniowej przerwy w zasilaniu, gdy media nie były recyrkulowane, zauważono wyciek cieczy - konieczne było jej uzupełnienie (dodano ok. 3 dm³ redestylowanej H₂O). Ponadto,

po 3-dniowej przerwie (brak dopływu zanieczyszczonego powietrza, nawadniania biofiltra i dodawania składników odżywczych) zbadano efektywność systemu do regeneracji przez monitorowanie zdolności usuwania mieszaniny LZO po przywróceniu ustalonych warunków operacyjnych. Zaobserwowano, iż 3-dniowa przerwa w dozowaniu mieszaniny zanieczyszczeń nie miała zauważalnego wpływu na przebieg procesu biodegradacji - aktywność drobnoustrojów nie została znacząco zahamowana. Tak więc, stabilizacja procesu i odbudowa mikroflory zostały osiągnięte natychmiast po ponownym rozpoczęciu procesu, co potwierdza wcześniejsze obserwacje doświadczalne biodegradacji związków (lub ich mieszanin) w bioreaktorach (Lebrero et. al., 2010). Pomimo fluktuacji stężeń wlotowych zanieczyszczeń, epizodycznego braku suplementacji składników odżywczych/zanieczyszczeń oraz niezamierzonego zatrzymania procesu nie odnotowano znaczących różnic w profilach dynamicznych populacji drobnoustrojów. Oznacza to, iż mikroorganizmy mogą przetrwać relatywnie długo w ekstremalnych warunkach środowiskowych i fluktuacjach parametrów operacyjnych procesu. Podsumowując, system KBT okazał się stabilny, odporny na przypadkowe krótkotrwałe przerwy procesowe, zaś po awarii względnie szybko osiągnięto pierwotne wydajności biokonwersji LZO. Eksperyment był przeprowadzany w stabilnych warunkach ciśnienia, temperatury oraz pH (wykresy 14-15).



Wykres 16. Fluktuacje temperatury, ciśnienia i pH w trakcie eksperymentu.

3.2. Pilotażowe badania potencjału korozyjnego sulfolanu

Impulsem do podjęcia badań pilotażowych sulfolanu był brak wiarygodnych danych literaturowych opisujących w sposób ilościowy wpływ poszczególnych zanieczyszczeń oraz zmian warunków procesowych na korozję stali węglowych i stopowych indukowaną w środowisku tego rozpuszczalnika. Głównym celem badań prowadzonych na stali nierdzewnej AISI 304L oraz stali węglowej AISI 1010 była wstępna analiza wybranych czynników, które potencjalnie mogą wpływać na szybkość korozji w płynie o niskim przewodnictwie, w tym przypadku sulfolanie. Monitorowanie określonych parametrów umożliwia określenie trendów, podobieństw oraz różnic, ogólnych i lokalnych mechanizmów korozji.

3.2.1. Metody oceny zniszczeń korozyjnych w sulfolanie

Elektrochemiczne techniki monitorowania korozji (liniowa rezystancja polaryzacyjna, szum elektrochemiczny lub analiza harmoniczna) są powszechnie znane ze względu na czas i dokładność określania chwilowej szybkości korozji. Zastosowanie tej techniki jest jednak ograniczone przez konieczność prowadzenia procesu w środowisku przewodzącym. Ograniczenie to wynika z faktu, iż systemy elektrochemiczne nie mogą zapewnić wiarygodnych odczytów w mediach o przewodnictwie poniżej $10 \mu\text{S}\cdot\text{cm}^{-1}$ ze względu na znaczny wpływ oporu roztworów na mierzone wartości oporu polaryzacji (Kuś et. al., 2018). Preferowanym rozwiązaniem jest zastosowanie różnorodnych systemów elektrochemicznych obejmujących impedancję niskich częstotliwości i analizę zniekształceń harmoniczných. W dotychczasowych badaniach nie uwzględniono kontroli i monitorowania zjawiska korozji w sulfolanie, gdyż koncentrowano się raczej na analizach pośrednich np. liczby kwasowej, zabarwieniu próbki lub pH roztworu (Kuś et. al., 2018). Takie podejście tworzy jedynie przybliżony obraz właściwości fizykochemicznych sulfolanu, który nie odpowiada zjawisku korozji sulfolanowej w rzeczywistych układach.

Techniki elektrochemiczne, które umożliwiają pomiaru korozji w przedziale czasowym minut/godzin np. liniowa rezystancja polaryzacyjna mogą dawać błędne wyniki w środowisku o bardzo niskim przewodnictwie ($3\text{-}10 \mu\text{S}\cdot\text{cm}^{-1}$). Wynika to z faktu, iż w mieszaninie sulfolanowo-węglowodorowej występują duże spadki napięcia między

elektrodami. Inne techniki, w tym elektrochemiczna spektroskopia impedancyjna, polaryzacja potencjodynamiczna lub galwanodynamiczna są przystosowane jedynie do implementacji laboratoryjnych i nie mogą być wykorzystane do pracy w terenie. Ilościowe określenie procesów korozyjnych w czasie rzeczywistym i w trybie zdalnym (*on-line*) możliwe jest dzięki technologii SmartCET, która łączy pomiary impedancji niskiej częstotliwości, analizę zniekształceń harmonicznym i szumów elektrochemicznych, co przyczynia się do znacznej redukcji wpływu spadku napięcia. Przy odpowiednim doborze wielkości powierzchni elektrody i odległości między elektrodami możliwe jest wykonanie dokładnych pomiarów szybkości korozji, nawet przy bardzo niskim przewodnictwie $< 5\mu\text{S}\cdot\text{cm}^{-1}$ - jest to niezwykle przydatne w przypadku pomiarów wykonywanych w roztworze sulfolanu (Kus, et al., 2018).

3.2.1.1. Ogólna szybkość korozji

Jednym z parametrów mierzonych przy pomocy technologii SmartCET jest ogólna szybkość korozji. W celu obliczenia korozji wykorzystuje się technikę liniowego oporu polaryzacyjnego. Pomiar rzeczywistej części impedancji niskiej częstotliwości dokonywany jest na elektrodzie pracującej. Metoda ta pozwala na tłumienie szumów, co jest szczególnie pożądane w przypadku badania systemów korodujących ze względu na różne poziomy szumu wewnętrznego, które w nich występują. Wynik koreluje z danymi z pomiarów otrzymywanych z liniowej rezystancji polaryzacji elektrody roboczej. W pomiarze prąd korozyjny jest w danej chwili odwrotnie proporcjonalny do rezystancji polaryzacji. Ogólna szybkość korozji wyrażana jest w mpy, gdzie $1 \text{ mpy} = 0,0254 \text{ mm}\cdot\text{rok}^{-1}$. Wartość PV w zakresie 1-200 mpy oznacza średnią szybkość korozji, natomiast $\text{PV} > 200 \text{ mpy}$ środowisko przewodzące lub bardzo korozyjne (Kus, et al., 2018).

3.2.1.2. Współczynnik wżerowy

W technologii SmartCET współczynnik wżerowy (PF) obliczany jest na podstawie szumu elektrochemicznego. Współczynnik PF jest miarą ogólnej stabilności procesu korozyjnego. Pomiar wewnętrznego szumu prądowego elektrody pracującej

porównywany jest z ogólnym prądem korozyjnym uzyskanym z pomiaru LPR. Jeśli stosunek wynosi 1% ($PF = 0,01$) korozja zachodząca w układzie powstaje w wyniku występowania korozji ogólnej. Gdy pomiar prądu ECN jest równy wartości prądu zmierzonego za pomocą LPR (100%) wskaźnik korozji lokalnej jest równy 1. Oznacza to, iż w systemie przeważają procesy związane z pojawieniem się korozji wżerowej. PF jest wartością bezwymiarową (Kus, et al., 2018).

3.2.1.3. Dynamiczna wartość B

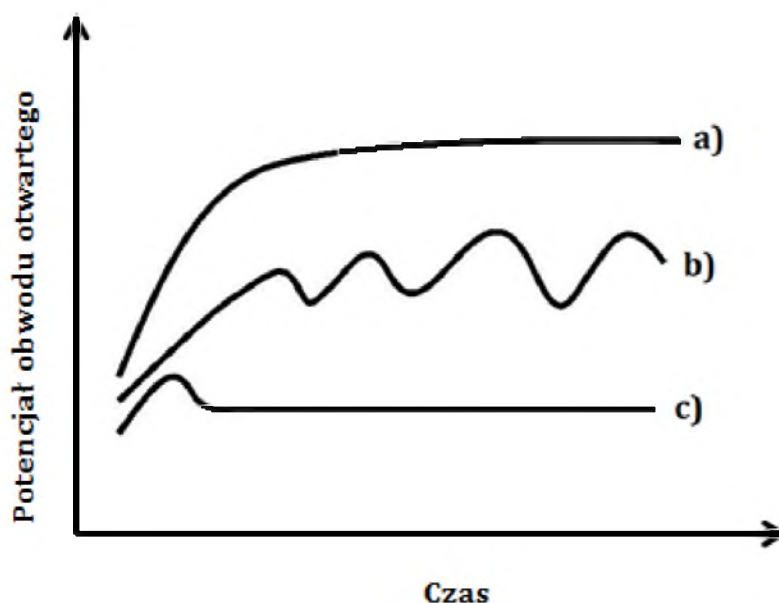
Dynamiczna wartość B (wyrażana w mV) to współczynnik korekcji, inaczej stała Stern'a-Geary'ego. Technologia SmartCET wykorzystuje analizę zniekształceń harmoniczných do obliczenia rzeczywistej wartości B, co umożliwia określenie dokładnej wartości szybkości korozji. Współczynnik ten zależy od mechanizmu i kinetyki procesu korozji - w dynamicznym procesie wartość B nie jest stała, lecz bezpośrednio powiązana z odpowiednimi składnikami anodowych i katodowych procesów korozyjnych (Kus, et al., 2018).

3.2.1.4. Wskaźnik mechanizmu korozyjnego

Ogólna szybkość korozji, dynamiczna wartość B i PF służą charakterystyce procesów korozji przez analizę przepływu prądu. Wskaźnik mechanizmu korozji CMI to wartość, która dostarcza jakościowych informacji o lokalnych warunkach panujących na powierzchni elektrody. Innymi słowy, wskaźnik CMI wskazuje na występowanie filmu powierzchniowego, zaś jego pomiar oparty jest na pojemności powierzchniowej. Wyższe wartości CMI oznaczają, że prawdopodobnie wytworzył się film na powierzchni badanego metalu - niskie wartości oznaczać mogą występowanie osadu nieorganicznego lub grubej warstwy pasywnej o małej lub zerowej przewodności. Wartości ujemne mogą wskazywać na zachodzące w układzie procesy adsorpcji. CMI podaje się jako wartość bezwymiarową (Kus, et al., 2018).

3.2.1.5. Potencjał obwodu otwartego

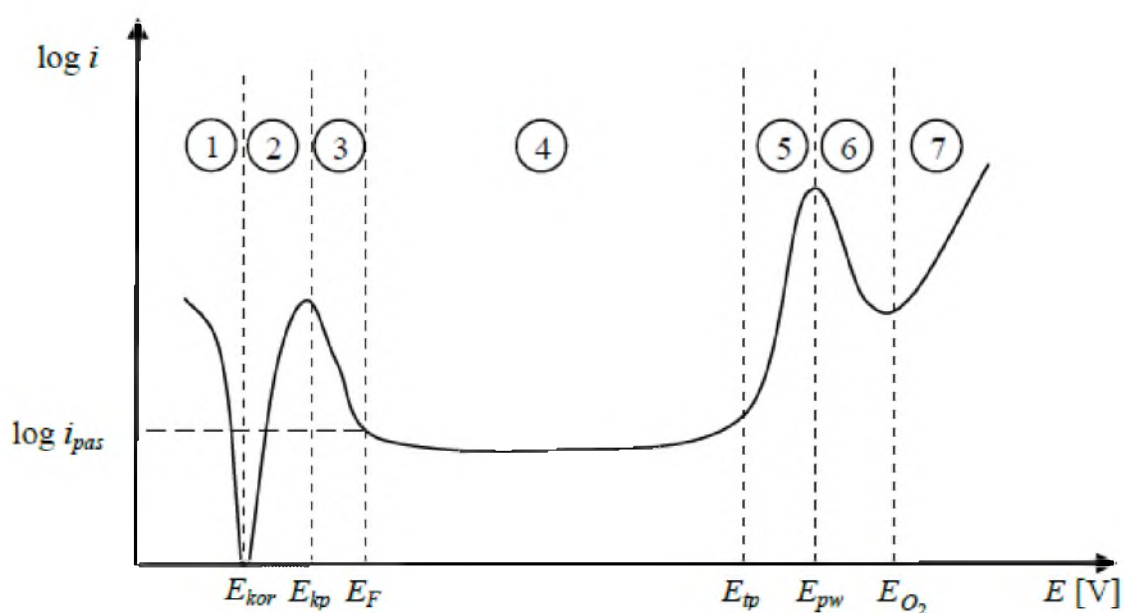
Metodologia potencjału otwartego polega na wykonaniu pomiaru różnicy potencjałów (dokładniej szybkość stabilizacji wartości potencjału) między elektrodą badaną a elektrodą porównawczą bez użycia prądu zewnętrznego – pomiar przeprowadza się w otwartej pętli potencjostatu. W wyniku pomiaru otrzymujemy wykres zależności potencjału obwodu otwartego w funkcji czasu (wykres 17), co pozwala ocenić podatność danego materiału na proces korozji lub odwrotnie, wykazać jego odporność korozyjną. Wzrost potencjału obwodu otwartego w kierunku wartości dodatnich świadczyć może o powstawaniu ochronnych warstw pasywnych. Stała wartość potencjału sugeruje stabilność warstwy ochronnej, zarówno powstającej powłoki pasywnej, jak i celowo użytych warstw ochronnych (Bala, 2002; Surowska, 2002).



Wykres 17. Przykładowy wykres zależności potencjału obwodu otwartego w funkcji czasu:
a) korozja ogólna, b) korozja wżerowa, c) nienaruszona warstwa pasywna (Surowska, 2002).

3.2.1.6. Krzywe polaryzacji

Graficzna zależność między gęstością prądu na elektrodzie lub logarytmem gęstości prądu, a potencjałem tej elektrody przedstawiona jest w postaci krzywej polaryzacji. Zastosowanie odpowiedniej metodyki i właściwie dobranych parametrów doświadczalnych pozwala uzyskać zarówno charakterystyki potencjodynamiczne, potencjostatyczne, galwanokinetyczne, jak i galwanostatyczne. W poniższych rozważaniach posłużono się charakterystyką potencjodynamiczną, ponieważ należy ona do najczęściej stosowanych. Charakterystyka potencjodynamiczna wykonywana jest w układach trójelektrodowych, gdzie elektrody doprowadza się do polaryzacji stosując ciągłą zmianę potencjału badanej próbki od wartości katodowych w stronę wartości anodowych. Obserwowana jest odpowiedź prądowa generowana przez badany materiał (Bala, 2002; Budniok, Łągiewka, 2009). Przykładowa potencjodynamiczna krzywa polaryzacji metalu pasyującego przedstawiona została na wykresie 18.



Wykres 18. Przykładowa charakterystyka potencjodynamiczna w układzie półlogarytmicznym dla metalu ulegającego pasywacji: 1 - odporność, 2 - aktywne roztwarzanie, 3 - pasywacja, 4 - obszar pasywny, 5 - transpasywacja, 6 - pasywacja wtórna, 7 - obszar wydzielania tlenu (materiały własne Instytutu Nauki o Materiałach Uniwersytetu Śląskiego).

Zamieszczona charakterystyka ukazuje iż, poniżej potencjału korozyjnego materiał wykazuje odporność korozyjną, zaś powyżej mamy do czynienia z obszarem aktywnego roztwarzania, gdzie zachodzi proces utleniania metalu - powstający produkt tej reakcji jest początkowo rozpuszczalny. Po pewnym czasie potencjał osiąga wartość potencjału krytycznego pasywacji, a szybkość rozpuszczania produktów utleniania spada do wartości, którą określa gęstość prądu pasywacji. Oznacza to, że metal zaczyna ulegać pasywacji - na powierzchni metalu zaczynają pojawiać się produkty utleniania i powstaje warstewka tlenkowa. Pasywacja pojawia się, gdy mierzony prąd osiągnie wartość minimalną - po osiągnięciu potencjału Fladego, który zbliżony jest do potencjału tworzenia tlenku. Gdy próbka wchodzi w obszar potencjału transpasywnego, wtedy obszar pasywny się kończy. Powyżej E_{tp} rozpoczyna się proces szybkiego roztwarzania metalu lub stopu, który polega na ponownym utlenieniu kationów metali tworzących warstwę pasywną, co może spowodować generowanie warstwy tlenkowej zawierającej metale na wyższym stopniu utlenienia – obserwowane może być w tym zakresie również całkowite rozpuszczenie warstwy pasywnej. Silniejsza polaryzacja powoduje, iż pojawia się zakres wtórnej pasywacji i następuje wydzielanie tlenu. Krzywe polaryzacji katodowej i anodowej rejestrowane w zakresie $\pm(20-40)$ mV wokół ustabilizowanej wartości potencjału obwodu otwartego (w przybliżeniu E_{kor}) spełniają równanie Tafela, które dla procesów katodowych przyjmuje postać:

$$\eta_{kat} = \frac{2,303RT}{\alpha zF} \log j_0 - \frac{2,303RT}{\alpha zF} \log j \quad (17)$$

zaś dla procesów anodowych:

$$\eta_{anod} = -\frac{2,303RT}{(1-\alpha)zF} \log j_0 + \frac{2,303RT}{(1-\alpha)zF} \log j \quad (18)$$

gdzie:

η – nadpotencjał ($\eta = E - E_0$)

R – stała gazowa $8,314 \text{ [J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1}]$

T – temperatura [K]

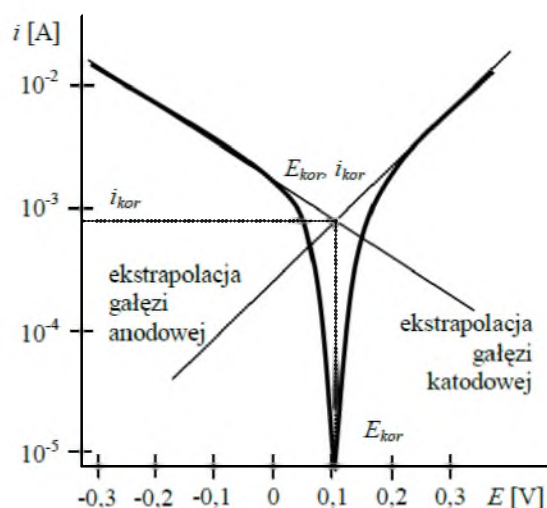
α – katodowy współczynnik przejścia

z – liczba wymienianych elektronów

F – stała Faraday’a 96 500 [C·mol⁻¹]

j₀ – gęstość prądu wymiany [A·cm⁻²]

j – gęstość prądu [A·cm⁻²]



Wykres 19. Przykładowy wykres Tafela wraz z ekstrapolacją odcinków prostoliniowych (materiały własne Instytutu Nauki o Materiałach Uniwersytetu Śląskiego).

Ekstrapolacja prostych Tafela służy głównie do wyznaczania wartości prądu korozyjnego i obliczenia szybkości procesu korozji. Krzywe polaryzacji wykorzystać można do identyfikacji ewentualnych wżerów przy badaniu korozji wżerowej. Pomagają one w ocenie zdolności materiału do spontanicznej pasywacji w danym medium. Na ich podstawie można dokonać oceny szybkości korozji w obszarze pasywnym, określić jakim reakcjom korozyjnym ulega metal w badanym roztworze w różnych zakresach potencjału oraz porównać między sobą różne materiały pod kątem ich odporności korozyjnej w danym elektrolicie (Bala, 2002; Surowska, 2002).

W przeprowadzonych badaniach elektrochemicznych obliczenia wykonano stosując normę ASTM G102-89 (2015)e1. Korzystając z wyznaczonych prostych Tafela dynamiczną wartość B obliczono według następującego równania:

$$B = \frac{b_a \cdot b_c}{2,303 (b_a + b_c)} \quad (19)$$

gdzie:

b_a – nachylenie anodowej prostej Tafela

b_c – nachylenie katodowej prostej Tafela

Opór polaryzacji obliczono na podstawie gęstości prądu korozyjnego i stałej B w następujący sposób:

$$j_{cor} = \frac{B}{R_p} \quad (20)$$

Obliczenia szybkości korozji (szybkości penetracji) przeprowadzono w oparciu o następujące równanie

$$CR = K_1 \cdot \frac{j_{cor}}{\rho} \cdot EW \quad (21)$$

gdzie:

CR – szybkość korozji [mpy]

j_{cor} - gęstość prądu korozyjnego [$\mu A \cdot cm^{-2}$]

K_1 – stała = 0,1288 [mpy·g·A⁻¹·cm⁻¹]

P – gęstość [g·cm⁻³]

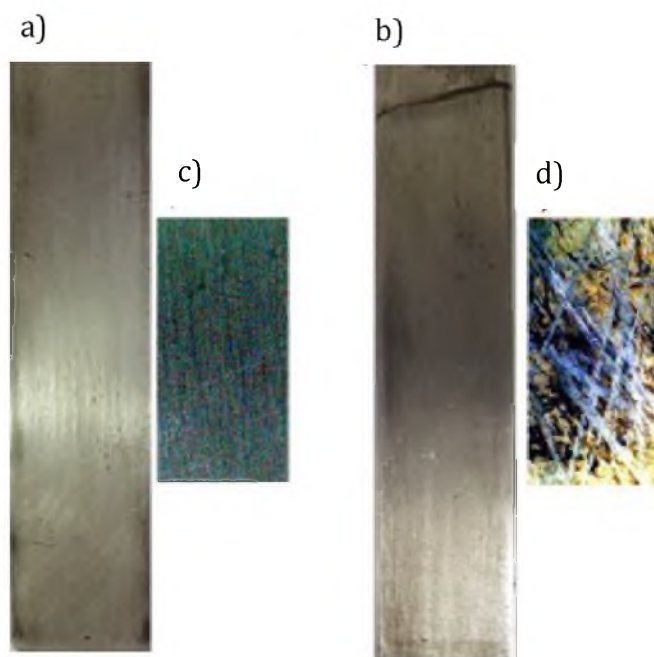
EW – gramorównoważniki żelaza (wartościowość 2) = 27,923

W obliczeniach przyjęto, iż proces utleniania przebiega równomiernie - nie zachodzi selektywnie w żadnym ze składników stopu.

3.2.2. Potencjał korozyjny sulfolanu – przebieg doświadczenia

W ramach podjętych badań zaprojektowano pilotażową aparaturę pomiarową oraz przeprowadzono szereg eksperymentów określających wpływ wybranych parametrów empirycznych na wielkość oraz charakter korozji certyfikowanych elektrod stalowych. Pomiar korozyjny wykonano przy pomocy przemysłowej sondy elektrochemicznej z zestawem elektrod wykonanych ze stali nierdzewnej AISI 304 L oraz węglowej AISI 1010. Cztery zmienne korozyjne: ogólna szybkość korozji, współczynnik wżerowy, dynamiczna wartość B oraz wskaźnik mechanizmu korozji rejestrowano w sposób ciągły wraz z innymi parametrami procesu, takimi jak: temperatura, procentowa zawartość wody, tlenu oraz chlorków w postaci NaCl.

W badaniach użyty został zestaw elektrod - wykonanych ze stali nierdzewnej AISI 304L, a następnie stali węglowej AISI 1010 - o wymiarach $89 \times 20 \times 2$ mm (zdjęcie 9). Ponadto, zaprojektowano i skonstruowano dedykowaną do tego procesu aparaturę ze szkła grubościennego. Głównym elementem zestawu pomiarowego był szklany reaktor wykonany z żaroodpornego, grubościennego szkła o pojemności 1 L.

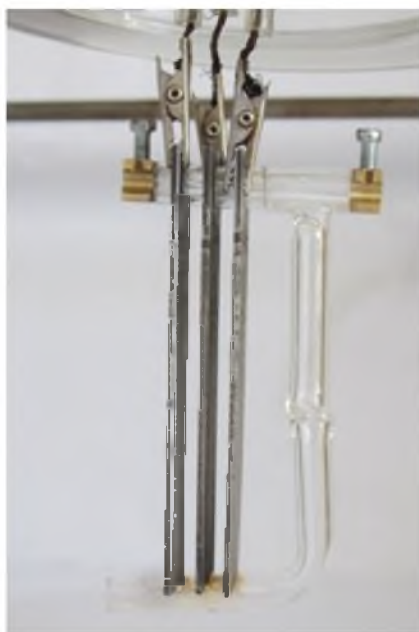


Zdjęcie 9. *Elektrody przed a) i po b) eksperymencie w czystym sulfolanie w 230°C (po wytrawieniu) oraz powierzchnia elektrody przed c) i po d) eksperymencie, zobrażowana za pomocą mikroskopu o powiększeniu $\times 500$.*

Elektrody zostały umieszczone w odpowiednio zaprojektowanej ramce szklanej wykonanej w profesjonalnym zakładzie szklarskim - w projekcie uwzględniono wymóg izolacji trzech elektrod. Jedną z elektrodą była elektroda pracującą podczas pomiaru, natomiast dwie pozostałe elektrody były elektrodami odniesienia.

W trakcie prób roboczych zauważono proces niszczenia osłon kabli miedzianych w środowisku podgrzanego sulfolanu ($190-200^{\circ}\text{C}$), dlatego konieczne okazało się umieszczenie okablowania w szklanych osłonach odpornych na działanie środowiska procesu.

a)



b)



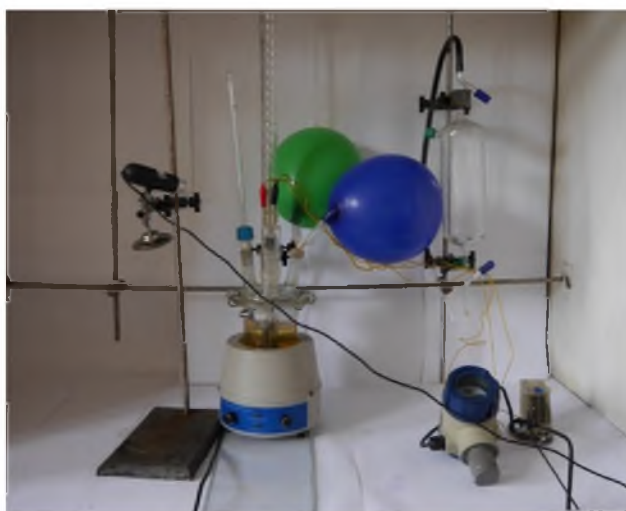
Zdjęcie 10. *Specjalnie zaprojektowana ramka szklana wraz z a) sposobem przymocowania elektrod do przewodów, b) izolacją przewodów.*

Do elektrod w odpowiedni sposób podłączono uchwyty metalowe, które łączyły elektrody z czujnikiem pomiarowym.



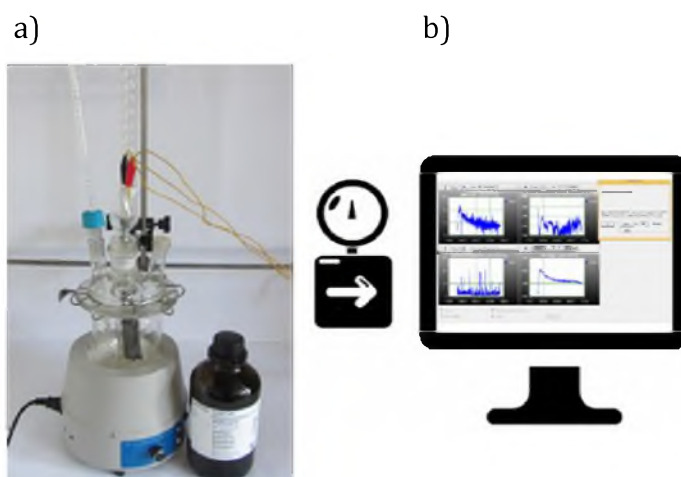
Zdjęcie 11. *Czujnik Honeywell CET5500 Corrosion Transmitter.*

Szczelność aparatury zapewniono dzięki dobraniu do czaszy reaktora odpowiednich szlifów, smarom oraz dodatkowej opasce metalowej. Podczas pomiarów do reaktora podłączono chłodnicę zwrotną z adsorberem wilgoci wypełnionym CaCl_2 , termometr oraz (w zależności od warunków pomiaru) balony z argonem. Całość podgrzewano za pomocą kosza elektrycznego, który pełnił równocześnie funkcję mieszadła magnetycznego, zaś temperaturę monitorowano przy pomocy termometru i kamery sprzężonej z komputerem.



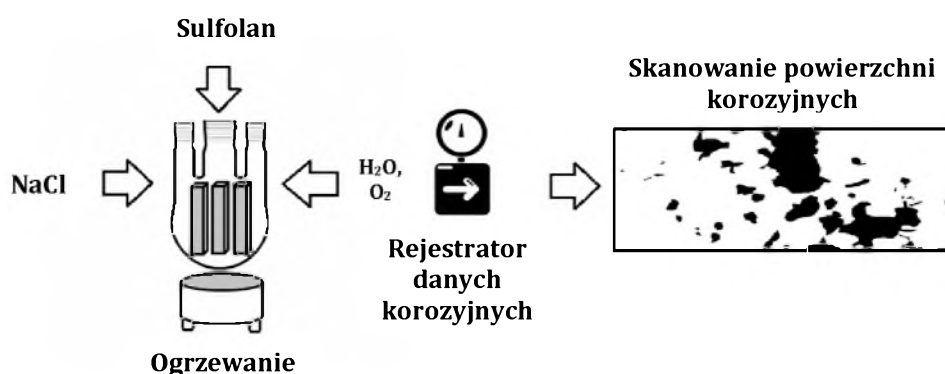
Zdjęcie 12. *Zestaw laboratoryjny używany w trakcie eksperymentu.*

Pomiar rozpoczynano od odpowiedniego przygotowania zestawu elektrod, które między pomiarami przechowywano w oleju, aby zapobiec procesowi korozji. Na początku elektrody starannie czyszczono i odtłuszczano za pomocą eteru dietylowego. Następnie drobnoziarnistym papierem ściernym oraz wodnym dokładnie czyszczono powierzchnie elektrod, po czym ponownie przemywano je eterem lub acetonem. Po oczyszczeniu badanego materiału, elektrody na czas 30 minut wkładano do suszarki, w której temperatura wynosiła ok. 60°C . Po wysuszeniu i 10 minutowym okresie stabilizacji termicznej elektrody ważono (każdą elektrodę trzykrotnie) na wadze analitycznej. Zmienne korozyjne monitorowano przy pomocy czujnika Honeywell CET5500 Corrosion Transmitter w wybranych odstępach czasu (60 sekund) i rejestrowano przy użyciu systemu komputerowego przez okres 96 godzin. Kontrolę procesu oraz zapis danych umożliwiało dedykowane oprogramowanie (DevCom 2000) udostępnione dzięki uprzejmości firmy Honeywell.



Zdjęcie 13. Zestaw pomiarowy służący do a) oceny korozyjności sulfolanu, b) rejestrowania danych dotyczących korozji.

Przeprowadzono serię testów korozyjnych w czystym sulfolanie, gdzie temperatura procesu była utrzymywana w zakresie 95°C, 180-190°C oraz 230-240°C.

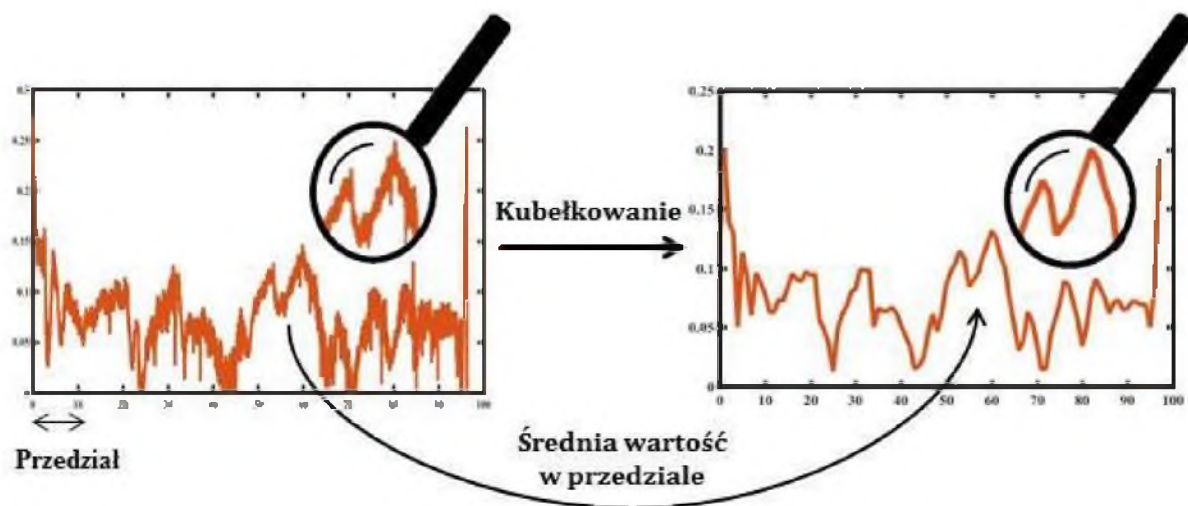


Schemat 7. Schematyczne przedstawienie procesu sulfolanowego.

Podczas prowadzenia pomiaru sulfolan izolowano od dostępu powietrza poprzez wprowadzenie do środowiska reakcji gazu obojętnego o określonej czystości, cięższego od powietrza - w tym przypadku argonu. Mieszanina podlegała ciągłemu mieszaniu za pomocą mieszadła magnetycznego w celu odtworzenia warunków przepływu cieczy w instalacjach przemysłowych. Przy pomiarach z dodatkową zawartością wody, na początku eksperymentu dodawano do sulfolanu wodę destylowaną. W celu osiągnięcia początkowej zawartości 2% obj. dodano 10 ml wody. Przy kolejnych pomiarach dodawano po 10 ml wody, co powodowało zwiększanie jej zawartości o 2% obj. Pomiar

procesów korozyjnych z dodatkiem tlenu przebiegał etapowo – każdego dnia dostarczano określoną ilość powietrza do roztworu. Rozpoczęto od wprowadzania 5 cm³ powietrza przez ok. 1 minutę pierwszego dnia, następnego dnia 50 cm³ przez ok. 5 minut, 500 cm³ przez ok. pół godziny trzeciego dnia, a czwartego dnia wprowadzano 5 dm³ przez ponad godzinę w sposób ciągły, doprowadzając do lekkiego bulgotania roztworu. Wpływ jonów chlorkowych na procesy korozji zbadano poprzez dodanie do napowietrzonego roztworu ok. 31 mg soli NaCl. Po 96 h od rozpoczęcia eksperymentu układ chłodzono i rozmontowywano, a elektrody wkładano do suszarki na ok. 1 h. Po osuszeniu oraz osiągnięciu przez elektrody temperatury pokojowej, następnie je ważono. Kolejnym etapem, który przeprowadzono był proces trawienia, aby usunąć produkty korozyjne. Mieszaninę trawiącą sporządzano ze 100 ml dymiącego kwasu HCl (38%), 5 g SnCl₂ oraz 2 g Sb₂O₃ mieszanych w łaźni ultradźwiękowej przez 15 minut. Elektrody zanurzano w sporządzonej mieszaninie na 5 minut ścierając jednocześnie skorodowaną powierzchnię szklaną bagietką. Po wytrawianiu elektrody umieszczano na pół godziny w suszarce, a po ostudzeniu trzykrotnie je ważono. Proces trawienia powtarzano trzykrotnie po każdym eksperymencie. Wykonano również ślepą próbę na czystych elektrodach - procedura przebiegała w sposób analogiczny do wytrawiania elektrod po eksperymencie.

Dane zebrane przez SmartCET 5500 HART przetwarzano w programie komputerowym oraz przedstawiono w postaci numerycznej w pliku tekstowym. W celu wizualizacji i interpretacji wyników uzyskanych z eksperymentów zaimplementowano w środowisku MATLAB dwa skrypty programowe do pobierania i analizy danych z pliku tekstowego (Appendix A). Jako technikę wstępnego przetwarzania danych zastosowano ich kategoryzację. Kubełkowanie (binning) danych to metoda, w której oryginalne wartości danych, które mieszczą się w danym (małym) przedziale zastępowane są wartością reprezentatywną dla tego przedziału – najczęściej średnią (Polanski et al.; 2017). Te matematyczną operację przeprowadzono w celu dokładniejszego pokazania trendów mierzonych wartości. Wartość średnią obliczano dla każdego przedziału. Schemat procesu kategoryzacji danych przedstawiono na rysunku 8.



Rysunek 8. *Proces kubełkowania danych.*

Badania potencjału obwodu otwartego, potencjodynamiczne krzywe polaryzacji, SEM/EDS oraz technika skanującej sondy Kelvina zostały wykonane oraz zanalizowane przez dr hab. Bożenę Łosiewicz oraz dr Juliana Kubiszał w Instytucie Inżynierii Materiałowej Uniwersytetu Śląskiego.

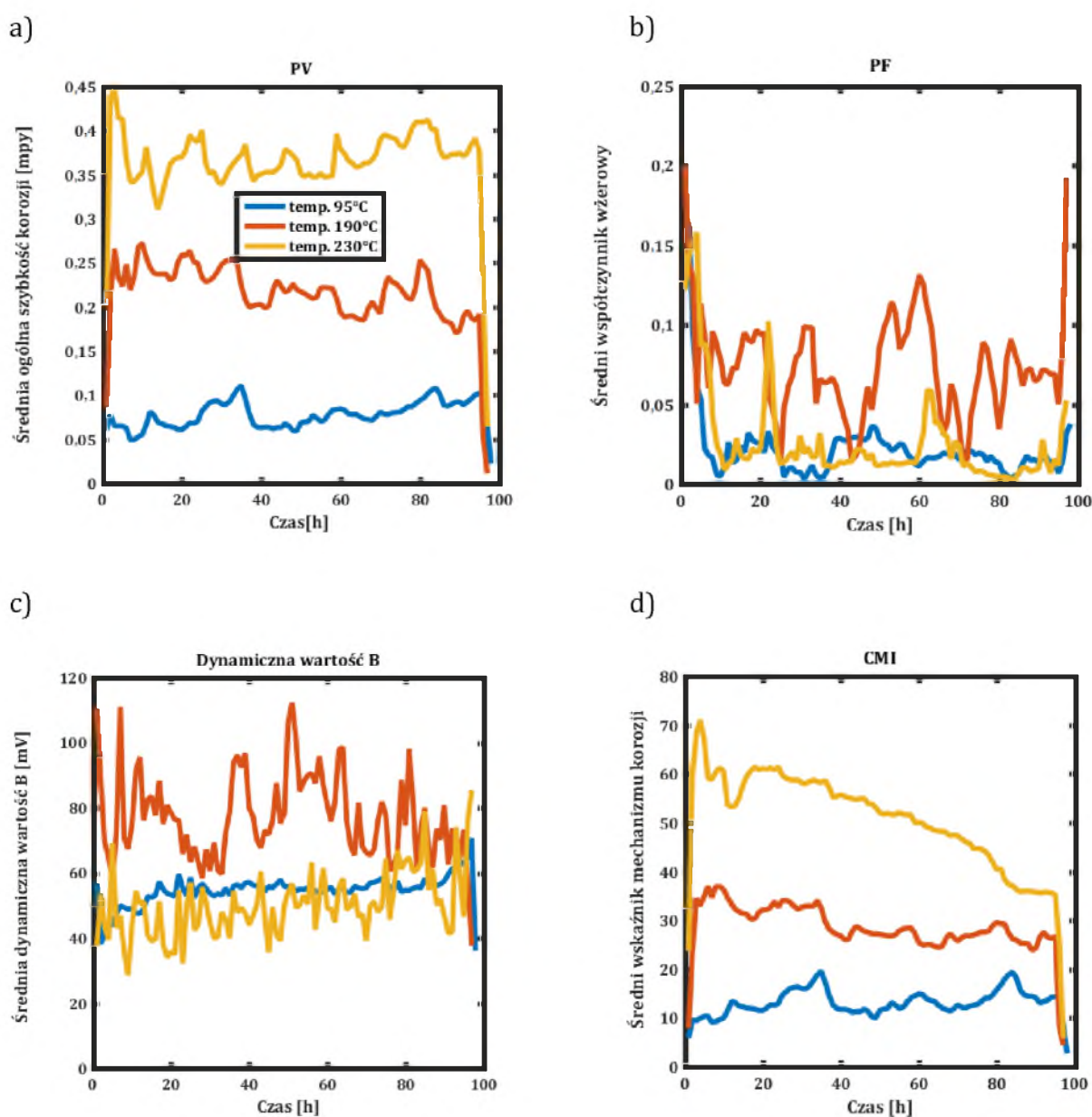
Badania korozji elektrochemicznej metodą potencjału obwodu otwartego oraz za pomocą potencjodynamicznych krzywych polaryzacji przeprowadzono w układzie trójelektrodowym w sulfolanie w temperaturze 25°C. Badaną próbką była elektroda robocza wykonana ze stali węglowej AISI 1010 o geometrycznej powierzchni 8 cm² - jako przeciwelektrody użyto wykonanej z platyny folii. Wszystkie wartości potencjału mierzono względem elektrody odniesienia w postaci nasyconej elektrody kalomelowej podłączonej do sulfolanu za pomocą zestawu kapilarnego Luggina w odległości 2 mm od powierzchni katody. Badania elektrochemiczne wykonano przy użyciu sterowanego komputerowo systemu elektrochemicznego ECO CHEMIE Autolab/PGSTAT12. Potencjał obwodu otwartego stabilizowano przez 120 minut. Krzywą polaryzacji $\log|j| = f(E)$ rejestrowano w wąskim zakresie potencjałów odpowiadających przejściu katoda/anoda przy szybkości polaryzacji elektrody $v = 1 \text{ mV} \cdot \text{s}^{-1}$. Na podstawie uzyskanej krzywej wyznaczono parametry odporności korozyjnej badanych próbek, takie jak: potencjał korozyjny, gęstość prądu korozyjnego oraz anodowe i katodowe nachylenie prostych Tafela. Stałą Sterna-Geary'ego (dynamiczna wartość B), opór polaryzacji, szybkość korozji przy potencjale korozyjnym oraz spadek omowy obliczono zgodnie normą ASTM G102-89 (2015)e1 (równania 19-21). Pomiar

przewodnictwa sulfolanu w temperaturze 25°C wykonano za pomocą konduktometru laboratoryjnego CC-505 (ELMETRON). Krzywe polaryzacji anodowej rejestrowano zaczynając od wartości -150 mV do wartości potencjału obwodu otwartego ($v = 1 \text{ mV} \cdot \text{s}^{-1}$), w kierunku przejścia katoda/anoda do wartości końcowej 4 V. Obserwacje morfologii powierzchni elektrod po pomiarach potencjodynamicznych prowadzono za pomocą skaningowego mikroskopu elektronowego JEOL JSM-6480 (SEM, Tokio, Japonia) wyposażonego w system spektroskopii z dyspersją energii do lokalnego pomiaru składu chemicznego. Obrazy SEM przekształcono w obraz czarno-biały z czarnymi obszarami przedstawiającymi powierzchnię wżerów korozyjnych. Mapy kontaktowych różnic potencjałów oraz mapy powierzchni badanych materiałów zarejestrowano techniką skanującej sondy Kelvina z wykorzystaniem skanującej elektrochemicznej stacji roboczej PAR Model 370 (Odessa, FL, USA) wyposażonej w sondę wolframową Kelvina o średnicy 500 μm . Obszar skanowania wynosił $4000 \times 4000 \mu\text{m}^2$, a odległość między sondą a próbką wynosiła ok. 100 μm . Histogramy rozkładu kontaktowych różnic potencjału utworzono, dzieląc zakres CPD na 25 równych przedziałów (ΔCPD) i określając liczbę CPD(ni) leżących w zakresie każdego przedziału. W ten sposób funkcja gęstości prawdopodobieństwa może być przybliżona przez wartość $n_i / \sum_i n_i \Delta\text{CPD}$.

3.3. Potencjał korozyjny sulfolanu – stal nierdzewna AISI 304L

3.3.1. Wpływ temperatury na korozyjność sulfolanu

Temperatura jest jednym z najważniejszych parametrów wpływających na korozyjność sulfolanu. Rozkład sulfolanu z uwolnieniem SO_2 , a następnie tworzenie się H_2SO_3 utlenianego do H_2SO_4 przyspiesza w temperaturach powyżej 180-200°C, co może zwiększać jego potencjał korozyjny.



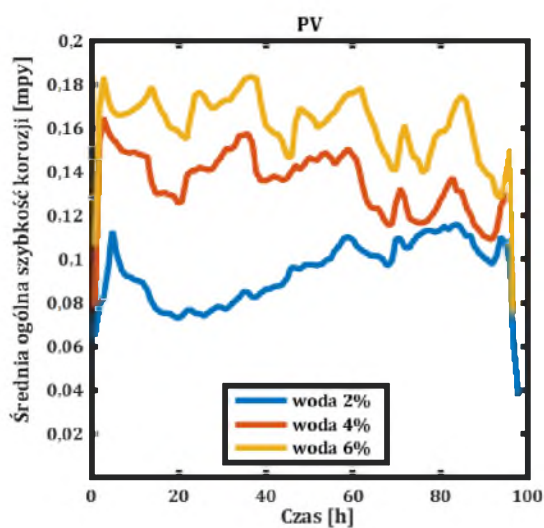
Wykres 20. Uśredniona wartość a) szybkości korozji; b) współczynnika wżerowego; c) dynamicznej wartości B oraz d) wskaźnika mechanizmu korozji w środowisku czystego sulfolanu mierzona w temperaturze: 95°C, 180°C oraz 230°C.

Wykres 20a-d przedstawia wpływ temperatury na wybrane parametry mierzone w środowisku reakcji procesu korozyjnego stali nierdzewnej AISI 304L w czystym sulfolanie. Ogólna szybkość korozji rośnie wraz z temperaturą, ale nawet przy 230°C maksymalna szybkość korozji nie przekracza 1 mpy (wykres 20a). Oczywistym jest, iż stal nierdzewna 304L jest praktycznie odporna na czysty roztwór sulfolanu, niezależnie od zakresu badanej temperatury (do 230°C). Parametr PF, który służy ocenie skłonności do powstawania korozji lokalnej, utrzymywał się poniżej wartości 0,15, co wskazuje na dominację jednolitych (ogólnych) procesów korozyjnych (wykres 20b). Przyjmuje się, iż w przypadku występowania korozji lokalnej współczynnik wżerowy wynosi powyżej 0,2-0,3. Dynamiczna wartość B (wykres 20c) jest najbardziej stabilna w 95°C - dla wyższych temperatur parametr ten wykazuje pewne fluktuacje (procesy zachodzące na elektrodach wykazują dużą intensywność). Wysokie wartości B (< 50 mV) wskazują na hamowanie procesów katodowych na elektrodzie w wyniku ograniczonego dostępu tlenu. Wykres 20d ilustruje zmiany parametru CMI, który związany jest z pojemnością powierzchniową. Podczas wszystkich testów współczynnik CMI przyjmował wartość poniżej 60 jednostek, co jest typowe dla materiałów pasywnych, takich jak austenityczne stale nierdzewne. Niskie wartości CMI (< 100) sugerują, iż na elektrodach nie dochodzi do dodatkowego osadzania powierzchniowego filmu, np. pochodzących z rozkładu sulfolanu produktów węglanowych.

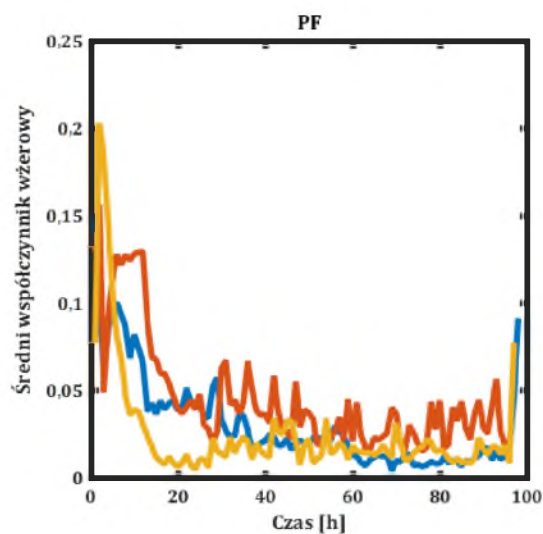
3.3.2. Wpływ wody na korozyjność sulfolanu

W kolejnym etapie badań analizowano wpływ zmian zawartości wody w środowisku sulfolanu na jego potencjał korozyjny. Użyty do eksperymentów czysty sulfolan (czystość analityczna) zawierał mniej niż 0,2% obj. wody. Przewiduje się, iż w badanych warunkach (ciśnienie atmosferyczne) woda prawdopodobnie odparuje po przekroczeniu przez roztwór temperatury 100°C. W związku z tym, serię eksperymentów ze zwiększającą się procentową zawartością wody przeprowadzono w temperaturze 95°C, aby zapobiec zjawisku nadmiernego jej parowania (wykres 21a-d).

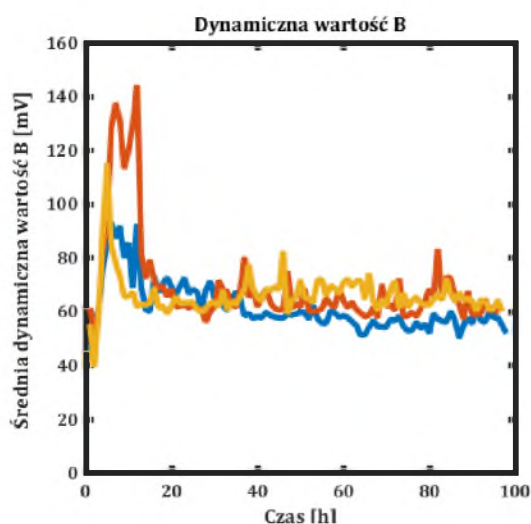
a)



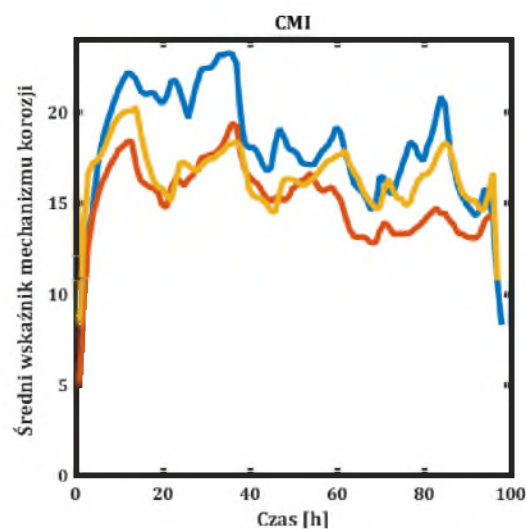
b)



c)



d)



Wykres 21. Uśredniona wartość a) szybkości korozji; b) współczynnika wżerowego; c) dynamicznej wartości B oraz d) wskaźnika mechanizmu korozji w środowisku sulfolanu o zawartości wody: 2%, 4% oraz 6% obj. mierzona w 95°C.

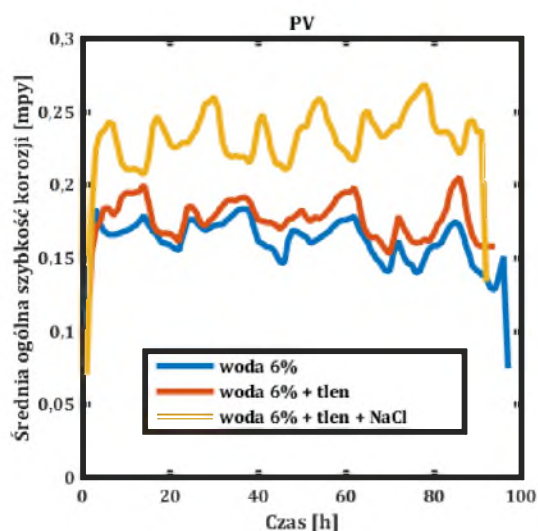
Jak pokazano na wykresie 21a, ogólna szybkość korozji rośnie wraz z zawartością wody w roztworze sulfolanu. Co ciekawe, obecność wody o stężeniu ok. 6% obj. w temp. 95°C powodowała, iż notowana szybkość korozji wynosiła ok. 0,15-0,18 mpy, czyli o wartościach zbliżonych do obserwowanych w czystym sulfolanie przy temperaturze 190°C (ok. 0,2 mpy). Oczywistym jest, iż woda silnie wpływa

na korozyjność sulfolanu. We wszystkich eksperymentach z sulfolanem zawierającym wodę miejscowy potencjał korozji, wyrażony współczynnikiem wżerowym, utrzymywał się na bardzo niskim poziomie ($< 0,1$), co wskazuje na dominację ogólnego mechanizmu korozji (wykres 21b). Wartość B (wykres 21c) utrzymywała się na stabilnym poziomie podczas całego doświadczenia, niezależnie od zawartości wody. Parametr CMI dla eksperymentów z dodatkiem wody nie przekraczał 25 jednostek (wykres 21d), co oznacza, że podczas pomiaru na elektrodach nie utworzyła się żadna warstwa powierzchniowa.

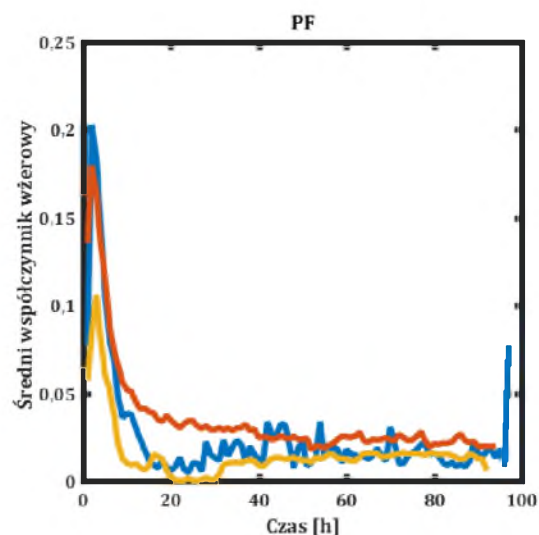
3.3.3. Wpływ tlenu oraz chlorków na korozyjność sulfolanu

Zanieczyszczenie tlenem oraz obecność chlorków w wysokotemperaturowych procesach z udziałem sulfolanu (m.in. ekstrakcji węglowodorów aromatycznych) uznawane są za czynniki prowadzące do korozji. W celu ustalenia wpływu zanieczyszczenia czystego sulfolanu wodą, tlenem oraz chlorkami przeprowadzono dodatkowy eksperyment.

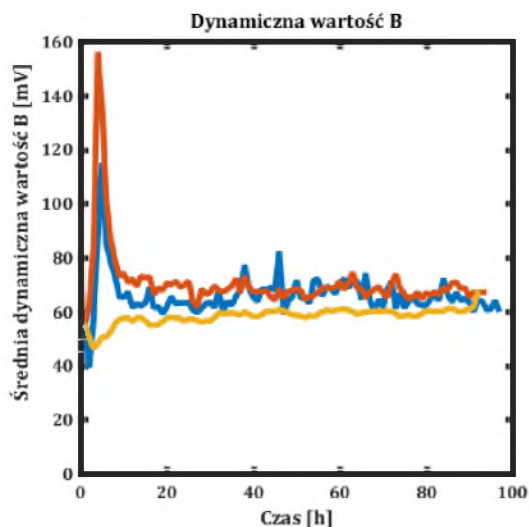
a)



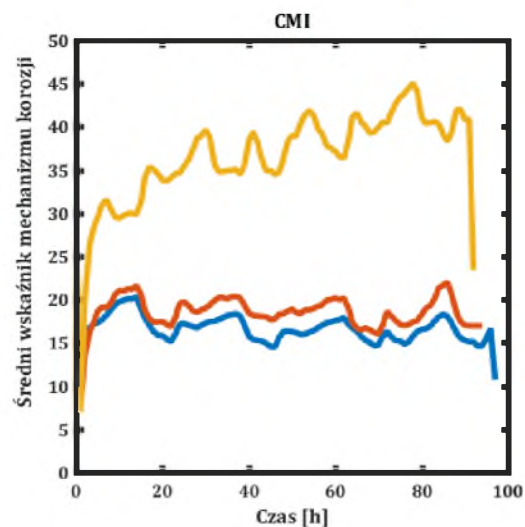
b)



c)



d)



Wykres 22. *Uśredniona wartość a) szybkości korozji; b) współczynnika wżerowego; c) dynamicznej wartości B oraz d) wskaźnika mechanizmu korozji w środowisku sulfolanu o zawartości 6% obj. wody z dodatkiem tlenu oraz chlorku sodu w temperaturze 95°C.*

Podczas badań nad wpływem tlenu na korozyjność sulfolanu, tlen wprowadzany był do układu wprost pod powierzchnię roztworu rozpuszczalnika co 24 h w ilości odpowiednio: 5 cm³, 50 cm³, 500 cm³ oraz 5000 cm³, w ciągu 96 h eksperymentu. Wpływ chlorków symulowano poprzez dodanie 50 ppm Cl⁻ w postaci NaCl. W celu zmniejszenia zjawiska nadmiernego parowania wody, wszystkie eksperymenty prowadzone były w temp. 95°C (wykres 22a-d). Wykres 22a przedstawia ogólne trendy korozyjne dla różnych konfiguracji zanieczyszczeń. Wykazano, iż dodatek tlenu nie powoduje wzrostu potencjału korozyjnego sulfolanu, natomiast dodatek chlorków wyraźnie zwiększa szybkość korozji w porównaniu z wpływem dodatku wody, czy wody z tlenem. Średnia wartość współczynnika wżerowego zaobserwowana podczas serii eksperymentów wynosiła poniżej 0,05 jednostki (wykres 22b). Dodatek tlenu oraz chlorków nie zmienia dominującego, ogólnego mechanizmu korozji. Podkreślić należy, iż zakłada się, że obecność chlorków powoduje powstawanie korozji wżerowej - szczególnie w stalach takich jak AISI 304L. Niezależnie od dodatku tlenu lub chlorków wartość B (wykres 22c) pozostawała dość stabilna przez całe doświadczenie. Wskaźnik mechanizmu korozji jest porównywalny do wartości obserwowanej w doświadczeniu z wodą oraz wodą

w połączeniu z tlenem. Dla eksperymentu z NaCl wartości CMI nie przekraczała 45 jednostek, tak więc na powierzchni nie tworzy się warstwa filmu (wykres 22d).

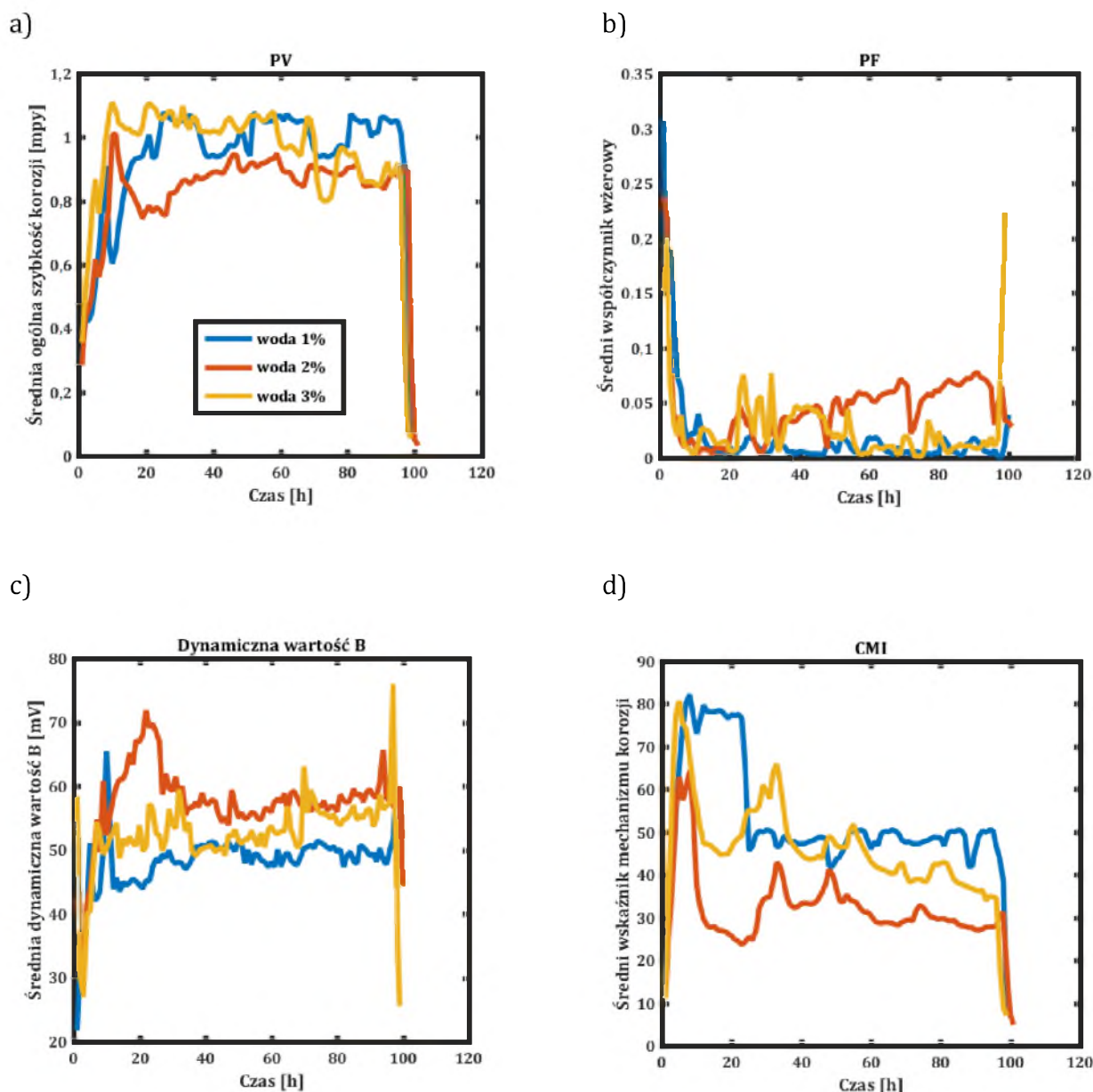
3.4. Potencjał korozyjny sulfolanu – stal węglowa AISI 1010

W toku badań przeprowadzono również kompleksową ocenę wpływu fazy wodnej na korozję ogólną i miejscową stali węglowej AISI 1010 obserwowaną w sulfolanie. Oprócz standardowej oceny przy pomocy parametrów takich jak: ogólna szybkość korozji, współczynnik wżerowy, dynamiczna wartość B oraz wskaźnik mechanizmu korozji, analizę poszerzono o ocenę uszkodzeń korozyjnych przy użyciu metody obwodu otwartego, potencjodynamicznych krzywych polaryzacji, SEM/EDS oraz technikę skanującej sondy Kelvina. Badania przeprowadzono w temperaturze 95°C, z dodatkiem wody wynoszącym 1%, 2% oraz 3% obj. Opis elektrod (S1 – S5) użytych w doświadczeniu przedstawia tabela 11.

| Elektroda | Rodzaj badań korozyjnych |
|-----------|---|
| S1 | Czysty sulfolan w 95°C, wytrawiana |
| S2 | Dodatek 1% obj. wody w 95°C, wytrawiana |
| S3 | Dodatek 2% obj. wody w 95°C, wytrawiana |
| S4 | Dodatek 3% obj. wody w 95°C, wytrawiana |
| S5 | Czysty sulfolan w 95°C, bez wytrawiania |

Tabela 11. Opis próbek stali węglowej AISI 1010 wraz z opisem parametrów eksperymentu.

3.4.1. Wpływ wody na korozyjność sulfolanu



Wykres 23. Uśredniona wartość a) szybkości reakcji; b) współczynnika wżerowego; c) dynamicznej wartości B; d) wskaźnika mechanizmu korozyjnego w środowisku sulfolanu o zawartości wody: 1%, 2% i 3% obj. mierzona w temperaturze 95°C.

Notowana szybkość korozji nie wzrasta wraz z zwiększaniem zawartości wody w roztworze sulfolanu, chociaż zaobserwować można pewne ogólne trendy. Dla przykładu, w ciągu pierwszych 15 godzin obserwowano stały wzrost PV, który następnie stabilizował się z nieznacznymi fluktuacjami w zakresie około 0,2 mpy (wykres 23a).

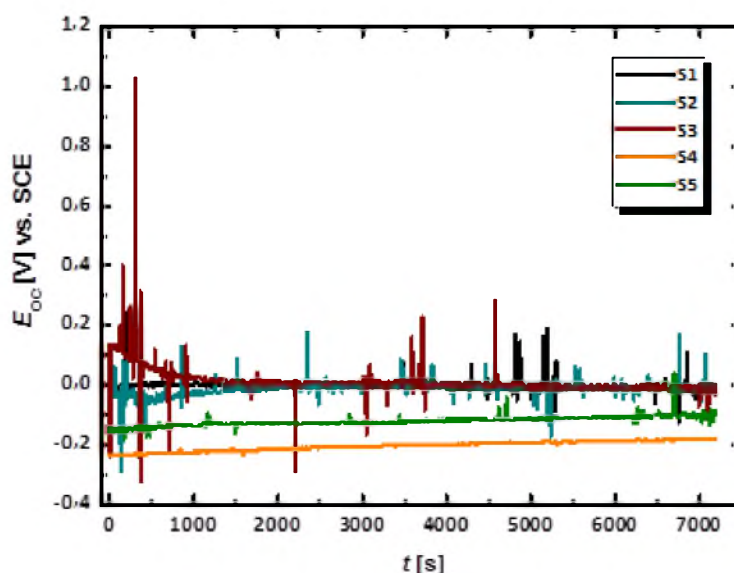
Potwierdza to ogólne korelacje pomiędzy zawartością wody w sulfolanie, a jego potencjałem korozyjnym, co zostało również opisane w fachowej literaturze przedmiotu - zauważono przyspieszoną degradację sulfolanu oraz tworzenie kwaśnego środowiska sprzyjającego korozji przy zawartości wody na poziomie 3% (Mingy et al.; 2005; Kus et al.; 2018). Uśredniona wartość współczynnika wżerowego dla wszystkich badanych układów przyjmuje niskie wartości ($< 0,1$) w całym analizowanym przedziale czasowym, co potwierdza dominację ogólnych procesów korozyjnych nad procesami lokalnymi (wykres 23b). W miarę czasowego postępu eksperymentu notowano stabilizację dynamicznej wartości B - niezależnie od zawartości wody w badanym układzie. Sugeruje to podobną dynamikę procesów korozyjnych zachodzących na elektrodach. Podkreślić jednak należy, iż obecność wody na poziomie 1% w 95°C nie przyspiesza zjawisk korozyjnych w mieszaninie (wykres 23c). Stabilizacja początkowych fluktuacji parametru CMI w zakresie 50 jednostek po 20 h eksperymentu (wykres 23d) wskazuje, iż na analizowanym materiale, niezależnie od zawartości wody nie tworzą się żadne warstwy powierzchniowe.

3.4.2 Elektrochemiczne metody oceny korozji w sulfolanie

3.4.2.1. Potencjał obwodu otwartego

Potencjał obwodu otwartego dla elektrod ze stali węglowej AISI 1010 badano w sulfolanie w temperaturze 25°C przez 120 minut. Elektrody zanurzono wcześniej w rozpuszczalniku, a całość podgrzano do temperatury 95°C, z dodatkiem wody: 1%, 2% oraz 3% obj. przez 96 h. Zaobserwować można, iż stabilna wartość potencjału obwodu otwartego zarejestrowana dla elektrody S1, którą wcześniej badano w czystym sulfolanie w temperaturze 95°C oraz wytrawiano w mieszaninie HCl, SnCl₂ oraz Sb₂O₃ w celu określenia ubytku masy metodą grawimetryczną ($E_{oc} = -7$ mV) jest zbliżona do wartości E_{oc} uzyskanych dla elektrody S2 po doświadczeniu w sulfolanie z dodatkiem 1% obj. wody w 95°C i wytrawieniu ($E_{oc} = 0$ mV) oraz elektrodzie S3 badanej wcześniej w sulfolanie z dodatkiem 2% obj. wody o temperaturze 95°C i wytrawionej ($E_{oc} = -13$ mV). Równowagę jonowo-elektronową na granicy faz elektroda | elektrolit dla elektrody S4 badanej początkowo w sulfolanie z dodatkiem 3% obj. wody w temperaturze 95°C i poddanej wytrawianiu uzyskano na najbardziej ujemnym potencjale spośród wszystkich badanych elektrod ($E_{oc} = -178$ mV). Należy zwrócić uwagę, iż procedura wytrawiania

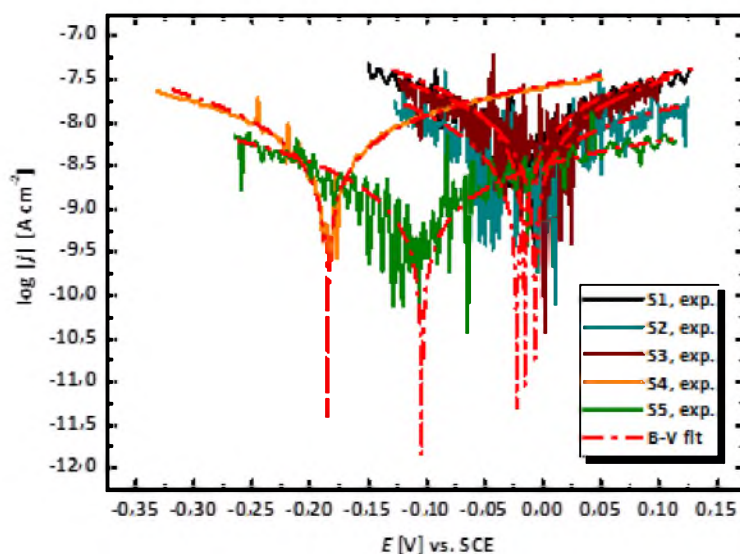
może wpływać na stan powierzchni badanych elektrod ze względu na możliwość osadzania na powierzchni składników mieszaniny trawiącej (zjawisko pasywacji). Dla elektrody S5 po doświadczeniu w sulfolanie w 95°C i bez wytrawiania E_{oc} ustabilizował się na stosunkowo niskim potencjale (-100 mV). Może to sugerować, iż w drugim przypadku produkty korozji powstałe na powierzchni elektrody podczas eksperymentu w temperaturze 95°C wykazują słabe właściwości ochronne. Na wykresie 24 pokazano silne fluktuacje potencjału elektrod S2-4 badanych w sulfolanie zawierającym wodę, które mogą być spowodowane rozpadem warstwy pasywnej i jej repasywacją, co następuje w warunkach potencjału obwodu otwartego. Ustabilizowane wartości E_{oc} (wykres 24) można traktować jako przybliżone wartości E_{cor} dla elektrod ze stali węglowej AISI 1010 w czystym sulfolanie w temperaturze 25 °C.



Wykres 24. Potencjał otwartego obwodu dla elektrod ze stali węglowej AISI 1010 w sulfolanie w 25°C dla: elektrody S1 po doświadczeniu w czystym sulfolanie w 95°C (po wytrawieniu); elektrody S2 po doświadczeniu w sulfolanie z dodatkiem 1% obj. wody w 95°C (po wytrawieniu); elektrody S3 po doświadczeniu w sulfolanie z dodatkiem 2% obj. wody w 95°C (po wytrawieniu); elektrody S4 po doświadczeniu w sulfolanie z dodatkiem 3% obj. wody w 95°C (po wytrawieniu); oraz elektrody S5 po doświadczeniu w sulfolanie w 95°C (bez wytrawiania produktów korozji).

Krzywe polaryzacji, zarejestrowane w wąskim zakresie potencjałów w stosunku do ustabilizowanej wartości E_{oc} , przedstawiono na wykresie 25. Doświadczalne proste Tafela z danymi eksperymentalnymi zilustrowano liniami ciągłymi. Linia przerywana

oznacza dane równania Butlera–Volmera - po uprzedniej kompensacji spadku omowego (Bockris et al., 2000).



Wykres 25. *Proste Tafela dla elektrod ze stali węglowej AISI 1010 w sulfolanie w temperaturze 25°C dla danych eksperymentalnych (linia ciągła) oraz przybliżone równaniem Butlera-Volmera (linia przerywana) po uprzedniej kompensacji spadku omowego dla: elektrody S1 po doświadczeniu w czystym sulfolanie w 95°C (po wytrawieniu); elektrody S2 po doświadczeniu w sulfolanie z dodatkiem 1% obj. wody w 95°C (po wytrawieniu); elektrody S3 po doświadczeniu w sulfolanie z dodatkiem 2% obj. wody w 95°C (po wytrawieniu); elektrody S4 po doświadczeniu w sulfolanie z dodatkiem 3% obj. wody w 95°C (po wytrawieniu); oraz elektrody S5 po doświadczeniu w sulfolanie w 95°C (bez wytrawiania produktów korozji).*

Określenie poprawnych parametrów odporności korozyjnej elektrod ze stali węglowej AISI 1010 w sulfolanie w temperaturze 25°C bazując na danych eksperymentalnych (wykres 25) było praktycznie niemożliwe ze względu na niskie przewodnictwo sulfolanu, które wynosiło zaledwie $0,35 \mu\text{S}\cdot\text{cm}^{-1}$. Na podstawie tego parametru określono rezystywność sulfolanu wynoszącą $2,86 \text{ M}\Omega\cdot\text{cm}$. Opór roztworu (R_s) obliczono jako iloczyn rezystywności elektrolitu oraz odległości między elektrodą próbki a końcówką kapilary Luggina. R_s wyniósł $0,57 \text{ M}\Omega\cdot\text{cm}^2$. Duża wartość R_s powoduje, iż nawet małe prądy mogą prowadzić do dużych błędów potencjału pomiarów potencjodynamicznych, dlatego w doświadczeniach wykonywanych z sulfolanem o niskiej przewodności wpływ spadku omowego jest znaczący. Z tego powodu zastosowano kompensację spadku

omowego, po której nastąpiło przesunięcie potencjałów na krzywych $\log|j| = f(E)$ w kierunku bardziej dodatnich potencjałów (wykres 25). Następnie wykresy Tafela z kompensowanym spadkiem omowym dopasowano metodą numeryczną za pomocą równania B-V

$$j = j_{cor} \left\{ \exp \left[\frac{2,303 (E - E_{cor})}{b_a} \right] - \exp \left[- \frac{2,303 (E - E_{cor})}{b_c} \right] \right\} \quad (22)$$

gdzie:

j - gęstością prądu elektrody [$A \cdot cm^{-2}$]

E - potencjał elektrody [V]

j_{cor} - gęstość prądu korozyjnego [$A \cdot cm^{-2}$]

E_{cor} - potencjał korozji [V]

b_a - nachylenie anodowej prostej Tafela [$V \cdot dec^{-1}$]

b_c - nachylenie katodowej prostej Tafela [$V \cdot dec^{-1}$]

Parametry równania dopasowano do zarejestrowanych eksperymentalnie zależności $j = f(E)$ (wykres 25) oraz wyznaczono wartości E_{cor} , j_{cor} , b_a i b_c (tabela 12).

| Nr elektrody | E_{cor} (V) | j_{cor} ($A \cdot cm^{-2}$) | b_a ($V \cdot dec^{-1}$) | b_c ($V \cdot dec^{-1}$) | B (V) | R_p ($\Omega \cdot cm^2$) | CR w E_{cor} (mpy) |
|--------------|--------------------------|---------------------------------|------------------------------|------------------------------|---------|-------------------------------|----------------------|
| S1 | -0,016 | $3,10 \cdot 10^{-8}$ | 0,562 | 0,398 | 0,101 | $3,26 \cdot 10^6$ | 0,014 |
| | $\pm 5,20 \cdot 10^{-4}$ | $\pm 4,40 \cdot 10^{-9}$ | $\pm 0,084$ | $\pm 0,048$ | | | |
| S2 | -0,022 | $1,16 \cdot 10^{-8}$ | 0,626 | 0,298 | 0,088 | $7,56 \cdot 10^6$ | 0,005 |
| | $\pm 5,54 \cdot 10^{-4}$ | $\pm 1,59 \cdot 10^{-9}$ | $\pm 0,111$ | $\pm 0,031$ | | | |
| S3 | -0,007 | $2,92 \cdot 10^{-8}$ | 0,478 | 0,584 | 0,114 | $3,91 \cdot 10^6$ | 0,013 |
| | $\pm 7,76 \cdot 10^{-4}$ | $\pm 1,21 \cdot 10^{-8}$ | $\pm 0,168$ | $\pm 0,268$ | | | |
| S4 | -0,185 | $1,46 \cdot 10^{-8}$ | 0,548 | 0,387 | 0,098 | $6,75 \cdot 10^6$ | 0,007 |
| | $\pm 4,98 \cdot 10^{-4}$ | $\pm 6,45 \cdot 10^{-10}$ | $\pm 0,021$ | $\pm 0,016$ | | | |
| S5 | -0,104 | $4,21 \cdot 10^{-9}$ | 0,777 | 0,485 | 0,130 | $3,08 \cdot 10^7$ | 0,002 |
| | $\pm 3,64 \cdot 10^{-4}$ | $\pm 2,30 \cdot 10^{-10}$ | $\pm 0,046$ | $\pm 0,022$ | | | |

Tabela 12. Parametry odporności korozyjnej elektrod AISI 1010 w sulfolanie w temperaturze 25°C określone na podstawie analizy prostych Tafela zgodnie z normą ASTM G102 - 89 (2015)e1.

Należy zwrócić uwagę, iż jakość dopasowania B-V była dobra, ponieważ wartości R^2 znajdowały się w zakresie 0,990–0,999.

Potencjał korozyjny jest powszechnie uznawany za parametr umożliwiający wstępną ocenę właściwości korozyjnych metali i stopów. Parametr ten pozwala przewidzieć czas rozpoczęcia procesu niszczenia w badanym materiale w danym środowisku korozyjnym. Wyznaczone wartości E_{cor} , które odpowiadają minimom krzywych polaryzacji $\log|j| = f(E)$ zarejestrowane w zakresie potencjałów bliskich potencjałowi obwodu otwartego (wykres 25) wskazują, iż elektroda S4 ma najniższą odporność na korozję w sulfolanie w temperaturze 25°C (tabela 12). Oznacza to, iż dodatek 3% obj. wody w sulfolanie o temperaturze 95 °C powoduje największe przyspieszenie procesu korozji stali węglowej AISI 1010 ze względu na zwiększoną przewodność elektrolitu – potwierdza to wcześniejsze obserwacje. Dodatkowo, na najniższą wartość E_{cor} spośród wszystkich badanych elektrod (–0,185 V) mógł wpływać proces wytrawiania produktów korozji i związane z tym zmiany w morfologii powierzchni elektrod oraz składzie chemicznym na powierzchni elektrody S4.

Wyznaczone wartości j_{cor} są wprost proporcjonalne do szybkości występującej korozji elektrochemicznej, ale nie mogą być traktowane jako parametr kinetyczny do porównawczej oceny odporności korozyjnej badanego materiału (tabela 12). Wszystkie średnie wartości gęstości prądu korozyjnego dla badanych elektrod nie przekraczają 31 nA·cm⁻². Jednocześnie, najniższą średnią wartość j_{cor} (ok. 4 nA·cm⁻²) obserwuje się dla elektrody S5, która przed pomiarami potencjodynamicznymi w sulfolanie w temperaturze 25°C została poddana badaniu w czystym sulfolanie w temperaturze 95°C, a produkty korozji nie zostały usunięte z jej powierzchni. Uzyskane wyniki mogą wskazywać, iż powłoka produktów korozji obecna na powierzchni elektrody S5 jest zwarta i wykazuje właściwości ochronne, a szybkość jej rozpuszczania jest wolniejsza niż w przypadku warstw pasywnych tworzonych na powierzchni stali węglowej AISI 1010 podczas wytrawiania.

Z uzyskanych wartości nachylenia prostych Tafela b_a i b_c można wyciągnąć wnioski dotyczące mechanizmu zachodzących procesów elektrodowych (tabela 12). Proces anodowy to proces rozpuszczania składników stopu. Można zatem postawić hipotezę, iż zachodzący proces to rozpuszczanie żelaza zgodnie z reakcją:



Proces katodowy może polegać na redukcji jonów wodoru zgodnie z równaniem:



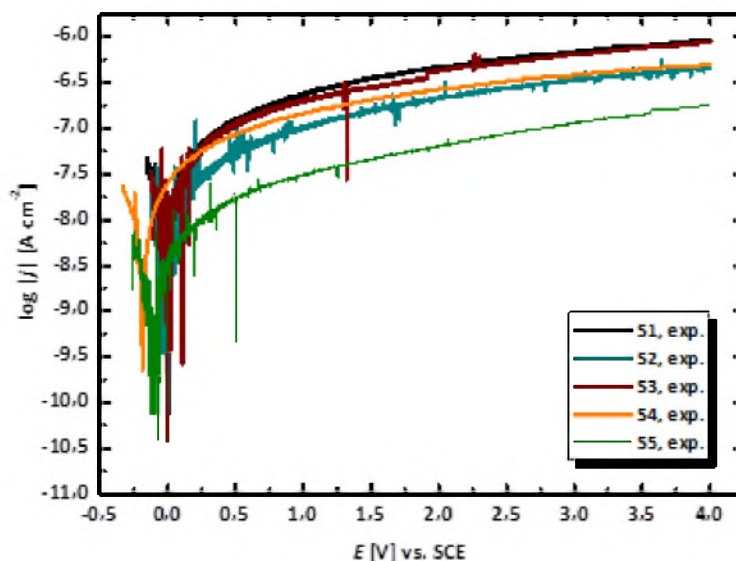
Warto zwrócić uwagę, iż we wszystkich przypadkach badane elektrody (z wyjątkiem elektrody S3) mają wartości b_a wyższe niż b_c – oznacza to, że kinetyka procesu anodowego jest szybsza w porównaniu z szybkością reakcji katodowej. Odwrotna tendencja dla elektrody S3 może wynikać z niejednorodności powierzchni elektrody po wytrawieniu.

Stałą Sterna-Geary'ego obliczono na podstawie znanych wartości nachyleń prostych Tafela zgodnie z równaniem (22). Zarówno reakcje katodowe, jak i anodowe kontrolowane były aktywacją, co zostało potwierdzone obecnością wyraźnych obszarów liniowych w pobliżu potencjału korozyjnego na prostych Tafela (wykres 25). Można zauważyć, iż wysokie wartości B we wszystkich badanych przypadkach wskazują na stan pasywny badanych elektrod (tabela 12).

Kolejnym parametrem charakteryzującym odporność stali węglowej AISI 1010 na korozję elektrochemiczną w sulfolanie w temperaturze 25°C jest rezystancja polaryzacji (R_p) (tabela 12). Średnie wartości R_p dla elektrod poddanych wcześniejszym testom w sulfolanie w temperaturze 95°C bez/z dodatkiem wody (1–3% obj.), a następnie wytrawionych są wysokie (rzędu kilku $M\Omega \cdot cm^2$). Jednak najwyższa odporność na polaryzację, która wynosi ok. 31 $M\Omega \cdot cm^2$ wyznaczono dla elektrody S5, ponieważ z jej powierzchni nie usunięto warstwy produktów korozji o silnych właściwościach ochronnych. Obliczone wartości CR przy E_{cor} przedstawiono w tabeli 12. Potwierdzają one zachowanie korozyjne badanych elektrod, które opisano za pomocą obliczonych parametrów j_{cor} i R_p . CR jest ważnym parametrem ilościowym, który pozwala porównać właściwości korozyjne metali i stopów. Analizując obliczone wartości CR dla elektrod ze stali węglowej AISI 1010 w sulfolanie w temperaturze 25°C, stwierdzić można, iż procesy korozyjne zachodzą z najmniejszą intensywnością w przypadku elektrody S5 - szybkość penetracji wynosi 0,002 mpy.

Krzywe polaryzacji anodowej dla badanych elektrod zamieszczono na wykresie 26. Zauważyć można, iż na gałęziach anodowych odpowiadających pasywacji/transpasywacji metalu nie pojawia się typowe plateau (stały zakres wartości). W całym zakresie badanych potencjałów anodowych widoczny jest wzrost gęstości prądu anodowego wraz

ze wzrostem wartości potencjału - jest to zgodne z przewidywaniami termodynamicznymi. Im wyższy potencjał elektrody, tym wyższa zarejestrowana gęstość prądu. Należy jednak dodać, iż w zakresie potencjałów poniżej wartości 4 V badane materiały znajdują się w obszarze pasywnym - na powierzchni pasywnej elektrod tworzą się wgłębienia. Anodowa gałąź krzywych polaryzacji wykazuje niestabilność wgłębień na powierzchni, co przejawia się skokami wartości prądu.



Wykres 26. Anodowe krzywe polaryzacji dla elektrod ze stali węglowej AISI 1010 w sulfolanie w 25°C dla: elektrody S1 po doświadczeniu w czystym sulfolanie w 95°C (po wytrawieniu); elektrody S2 po doświadczeniu w sulfolanie z dodatkiem 1% obj. wody w 95°C (po wytrawieniu); elektrody S3 po doświadczeniu w sulfolanie z dodatkiem 2% obj. wody w 95°C (po wytrawieniu); elektrody S4 po doświadczeniu w sulfolanie z dodatkiem 3% obj. wody w 95°C (po wytrawieniu); oraz elektrody S5 po doświadczeniu w sulfolanie w 95°C (bez wytrawiania produktów korozji).

3.4.2.2. Skanning korozji powierzchniowej

Ocenę stopnia skorodowania elektrod ze stali węglowej AISI 1010 poddanych pomiarom potencjodynamicznym przeprowadzono na podstawie obrazów powierzchni próbek otrzymanych za pomocą skaningowego mikroskopu elektronowego. Wyjściowy obraz powierzchni próbki przekształcono w czarno-białą mapę tak, aby czarne obszary

reprezentowały powierzchnię wżerów korozyjnych. Następnie, metodą numeryczną określono sumaryczną powierzchnię wżerów oraz powierzchnię całkowitą obrazu. Stopień skorodowania wyznaczono jako:

$$CF = \frac{S_b}{S_t} \cdot 100\% \quad (25)$$

gdzie:

S_b – sumaryczna powierzchnia wżerów

S_t – całkowita powierzchnia obrazu

Intensywność korodowania wyznaczono ze wzoru

$$v_c = \frac{CF_2 - CF_1}{t} \quad (26)$$

gdzie:

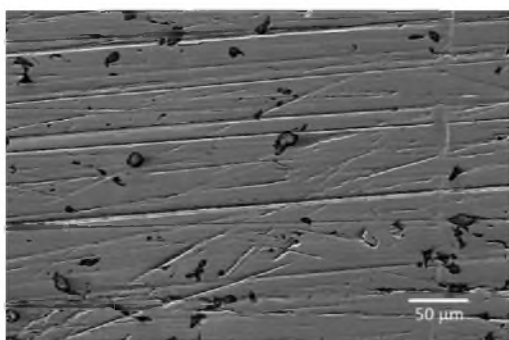
v_c – intensywność korodowania [$\% \cdot \text{doba}^{-1}$]

CF_1 – stopień skorodowania próbki przed działaniem środowiska korozyjnego [%]

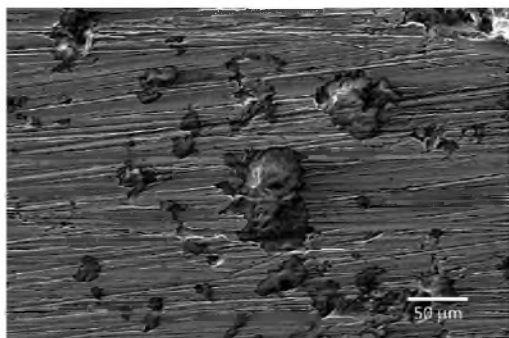
CF_2 – stopień skorodowania próbki po ekspozycji na środowisko korozyjne [%]

t – czas pracy w środowisku korozyjnym [doba]

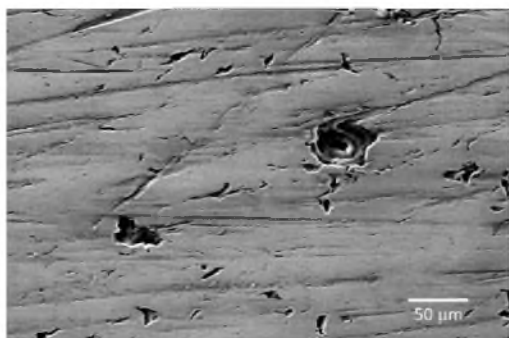
a)



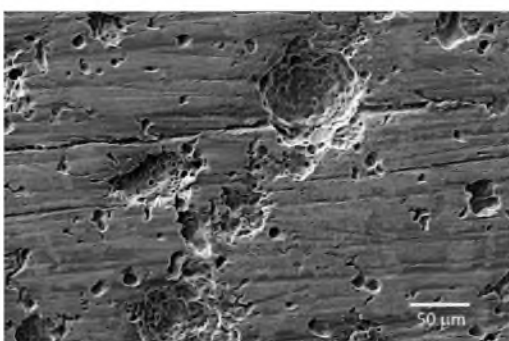
b)



c)



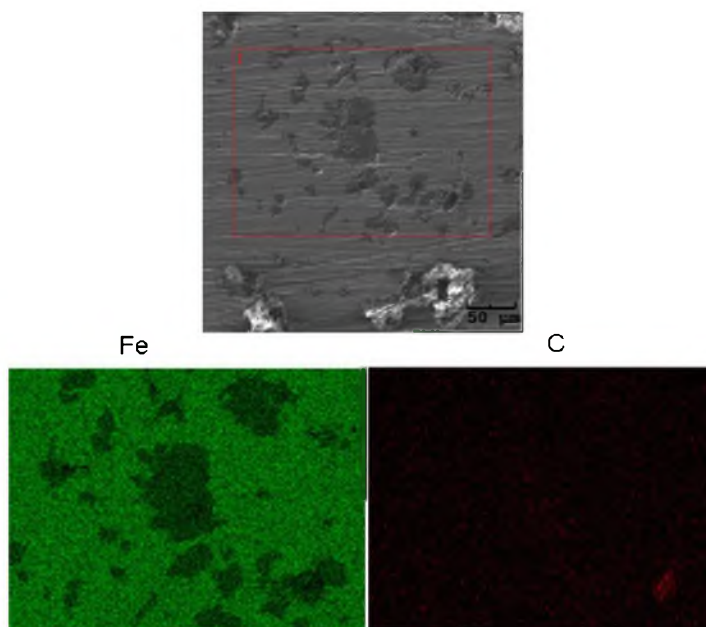
d)



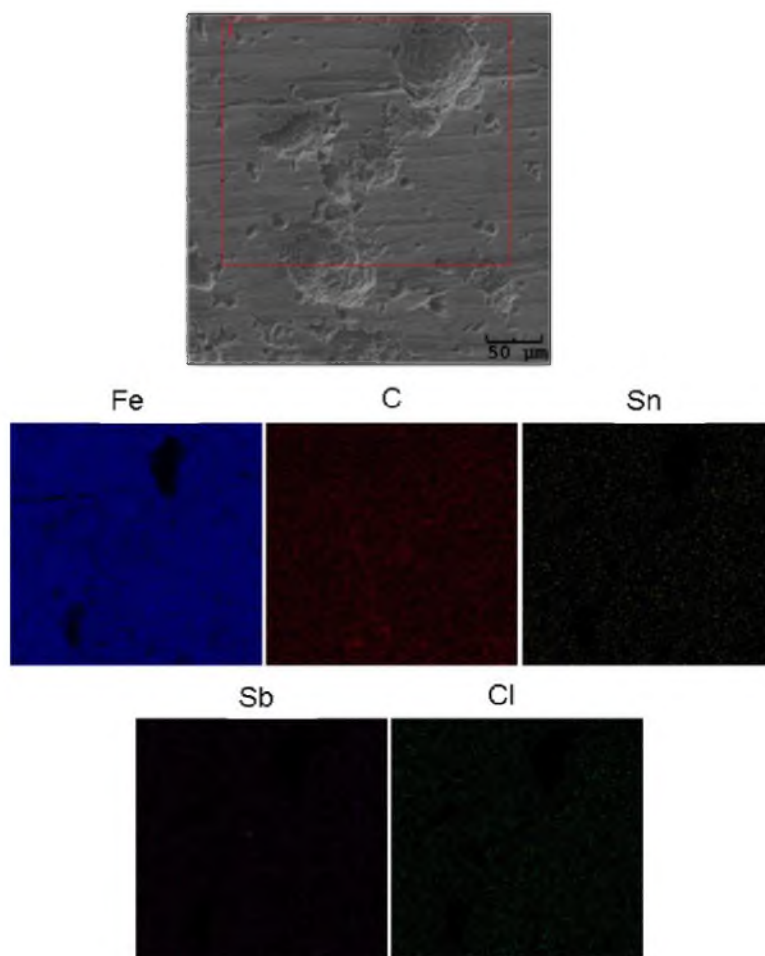
Zdjęcie 14. Przykładowy obraz SEM (po lewej) z konwersją na obraz czarno- biały (po prawej) dla stali węglowej AISI 1010 po doświadczeniu w sulfolanie w 95°C (bez trawienia) przed a) i po b) teście potencjodynamicznym; po doświadczeniu w sulfolanie w 95°C (z wytrawianiem) przed c) i po d) teście potencjodynamicznym.

Analizując obraz 14a stwierdzić można, iż stopień korozji stali węglowej AISI 1010 tuż po doświadczeniu w sulfolanie w temperaturze 95°C bez wytrawiania był niski (CD = 3%). Tylko nieznacznie wyższą wartość (CD = 4%) zanotowano dla próbki po doświadczeniu w sulfolanie w 95°C i wytrawieniu (zdjęcie 14c). W obu przypadkach stopień korozji wzrósł znacznie po badaniach potencjodynamicznych, do wartości CD = 20% (zdjęcie 14b) i CD = 30% (zdjęcie 14d).

Obserwacja SEM mikrostruktury stali węglowej AISI 1010 bez wytrawiania (zdjęcie 15) oraz po wytrawieniu (zdjęcie 16) po eksperymencie w 95°C i poddanej próbie potencjodynamicznej w sulfolanie w 95°C ujawnia obecność licznych kulistych wżerów o różnych rozmiarach. Zdjęcia 15-16 zawierają również odpowiednie mapy rozmieszczenia pierwiastków chemicznych na skanowanej powierzchni. Każda mapa jest reprezentowana innym kolorem, co pozwala na wskazanie lokalizacji pierwiastków Fe i C pochodzących ze stopu Fe-C oraz położenie pierwiastków Sn, Sb i Cl obecnych na powierzchni w wyniku wytrawiania. Z map wynika, iż wszystkie pierwiastki są równomiernie rozmieszczone w badanych mikroregionach, przy czym Fe w obszarach odpowiadających wżerom występuje w znacznie mniejszej ilości z powodu procesu korozji.

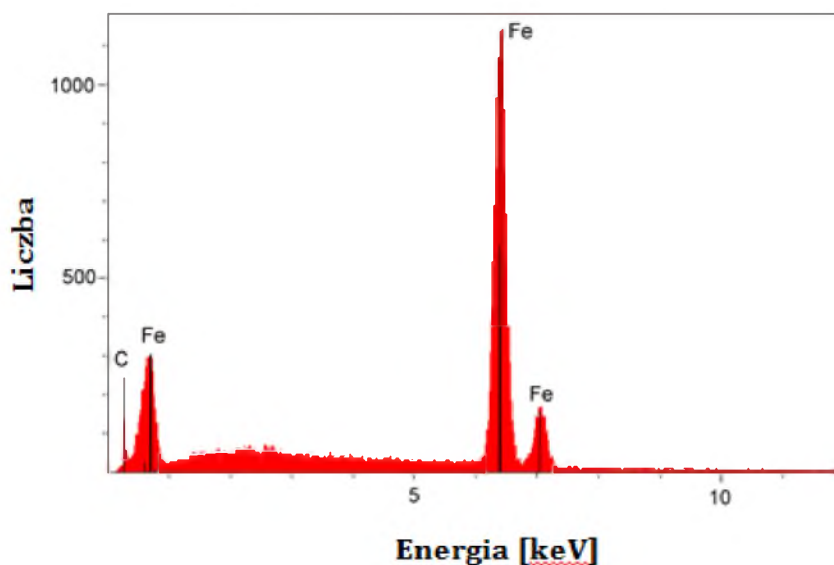


Zdjęcie 15. *Obraz SEM powierzchni stali węglowej AISI 1010 po doświadczeniu w sulfolanie w 95°C bez wytrawiania oraz po teście potencjodynamicznym: ogólny widok z góry materiału z wybranym mikroregionem i odpowiednią mapą EDS rozkładu pierwiastków Fe i C.*



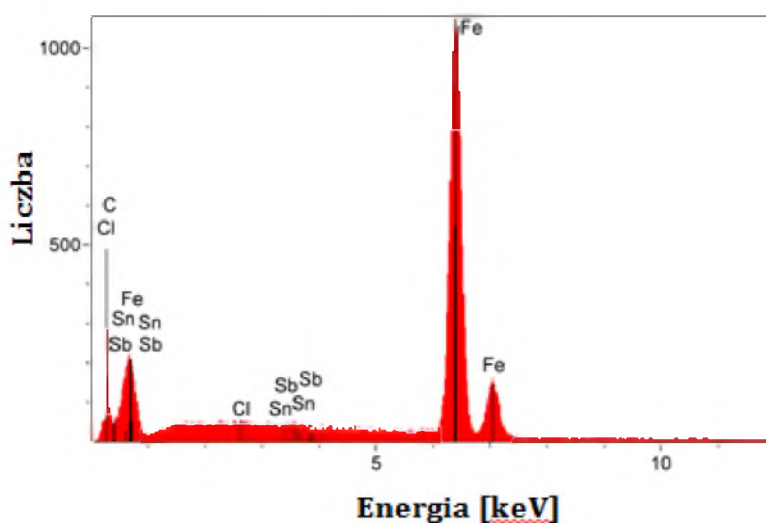
Zdjęcie 16. *Obraz SEM powierzchni stali węglowej AISI 1010 po doświadczeniu w sulfolanie w 95°C po wytrawianiu i po teście potencjodynamicznym: widok z góry materiału z wybranym mikroregionem i odpowiednią mapą EDS rozkładu pierwiastków Fe, C, Sn, Sb i Cl.*

W celu lokalnej specyfikacji rozkładu pierwiastków chemicznych w badanych próbkach zastosowano również mikroanalityczną technikę EDS (tradycyjnie stosowaną w SEM). Widma EDS zebrano z różnych fragmentów jednorodnej próbki, z każdorazowym pojedynczym obszarem skanowania o wymiarach $10 \times 10 \mu\text{m}^2$. Reprezentatywne widmo rozpraszania energii dla powierzchni stali węglowej AISI 1010 po doświadczeniu w sulfolanie w temperaturze 95°C bez wytrawiania i po poddaniu testom potencjodynamicznym zamieszczono na zdjęciu 16. Obecność charakterystycznych pików pochodzących od Fe i C stali węglowej AISI 1010 zamieszczono na wykresie 27.



Wykres 27. *Widmo rozpraszania energii w mikroregionie powierzchni stali węglowej AISI 1010 po doświadczeniu w sulfolanie w 95°C bez wytrawiania i po testach potencjodynamicznych.*

Na spektrogramie EDS dla powierzchni ze stali węglowej AISI 1010 po doświadczeniu w sulfolanie w 95°C, wytrawionej i poddanej próbie potencjodynamicznej (wykres 28), oprócz linii widmowych pierwiastków stopowych (Fe, C) zaobserwowano kilka dodatkowych linii widmowych pochodzących od pierwiastków takich jak: Sn, Sb i Cl, które wchodziły w skład roztworu trawiącego.



Wykres 28. *Widmo rozpraszania energii w mikroregionie powierzchni stali węglowej*

AISI 1010 po doświadczeniu w sulfolanie w temperaturze 95°C, po wytrawianiu i po testach potencjodynamicznych.

Dla badanych materiałów wyznaczono mapy różnicy potencjałów kontaktowych (wykres 29) oraz odpowiadające im histogramy (wykres 30). Aproksymacja otrzymanych histogramów ciągłą funkcją Gaussa pozwala na ocenę parametrów opisujących ilościowo właściwości powierzchni, tj. średnią wartość CPD oraz pierwiastkową średnią CPD^2 (tabela 13). V_{KP} to napięcie mierzone w odniesieniu do sondy Kelvina.

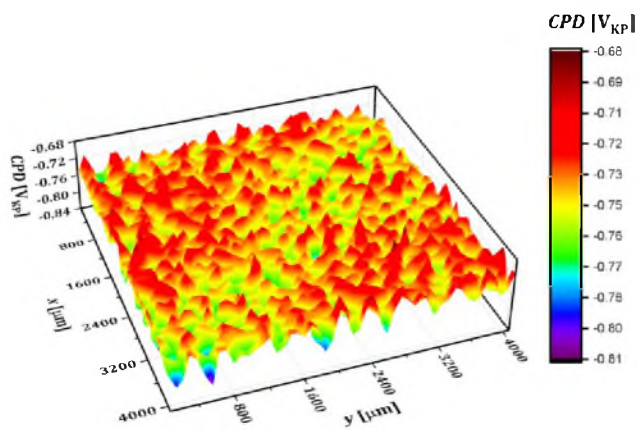
| Parametr | S1 | S2 | S3 | S4 | S5 |
|---|-----------|-----------|-----------|-----------|-----------|
| śr. CPD (mV_{KP}) | -743,7(4) | -759,1(4) | -805,1(4) | -866,7(2) | -628,3(4) |
| CPD²(mV_{KP}) | 17,8(1) | 18,3(9) | 18,7(9) | 19,2(7) | 17,5(1) |

Tabela 13. Parametry statystyczne dla map różnicy potencjałów kontaktowych (CPD) stali węglowej AISI 1010 po badaniu w sulfolanie w 95°C po wytrawieniu (S1); badaniu w sulfolanie z dodatkiem 1% obj. wody w 95°C po wytrawieniu (S2); badaniu w sulfolanie z dodatkiem 2% obj. wody w 95°C po wytrawieniu (S3); badaniu w sulfolanie z dodatkiem 3% obj. wody w 95°C po wytrawieniu (S4); oraz po badaniu w sulfolanie w 95°C bez wytrawiania (S5).

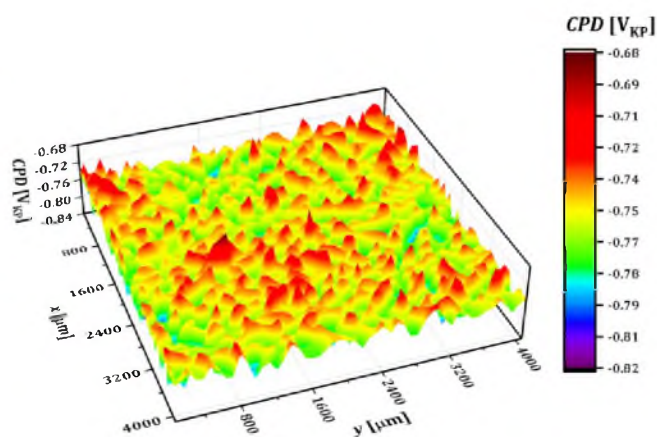
Stwierdzono, iż stal węglowa AISI 1010 po doświadczeniu w sulfolanie w temperaturze 95°C i trawieniu (wykres 29a) charakteryzuje się wyższą wartością średnią CPD wynoszącą ok. -744 mV_{KP} w porównaniu z badanymi próbkami: po doświadczeniu w sulfolanie z dodatkiem 1% obj. wody w 95°C i trawieniu, dla którego średnia wartość CPD wynosi ok. -759 mV_{KP} (wykres 29b), po doświadczeniu w sulfolanie z dodatkiem 2% obj. wody w 95°C i trawieniu, dla którego średnia wartość CPD wynosi ok. -805 mV_{KP} (wykres 29c), a po doświadczeniu w sulfolanie z dodatkiem 3% obj. wody w 95°C i wytrawieniu średnia wartość CPD wynosiła ok. -867 mV_{KP} (wykres 29d). Stal węglowa AISI 1010 po doświadczeniu w sulfolanie w temperaturze 95°C bez trawienia (wykres 29e) charakteryzuje się najwyższą średnią wartością CPD (ok. -628 mV_{KP}). Wynik ten może być związany ze zmniejszoną porowatością i/lub szorstkością powierzchni w porównaniu z warstwą ochronną obecną na wytrawionych próbkach. Należy również zauważyć, że rozrzut wartości CPD wokół średniej (reprezentowanej przez CPD^2) jest najmniejszy dla próbki S5 (bez wytrawiania) i wynosi

ok. 17,5 mV_{KP} (tabela 12). Oznacza to, iż powyższa próbka ma najbardziej jednorodną powierzchnię spośród wszystkich badanych próbek.

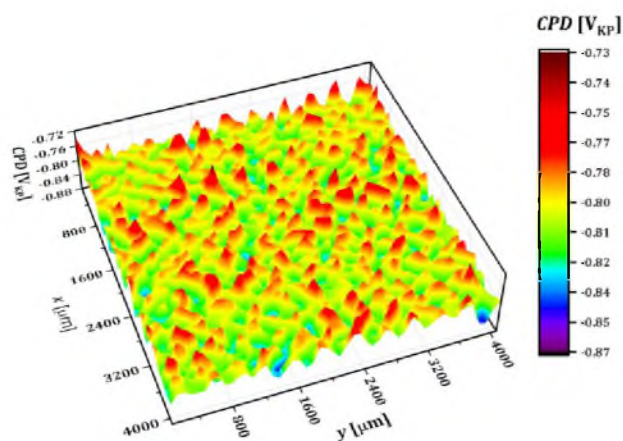
a)



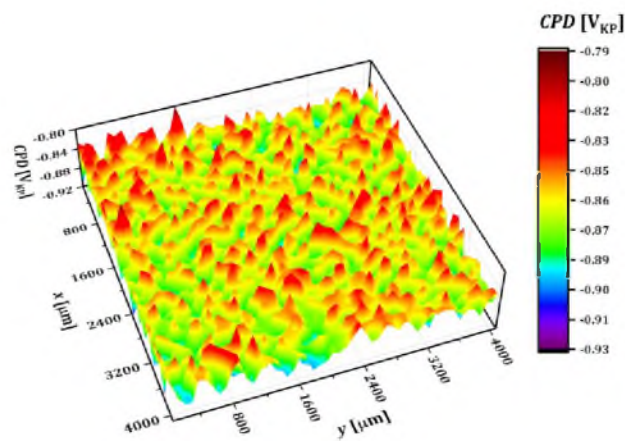
b)



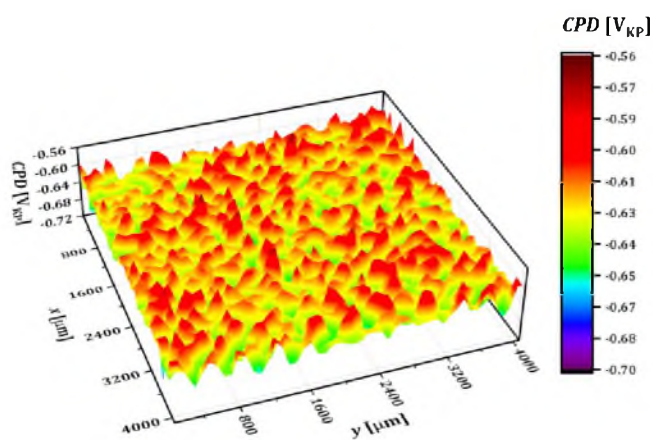
c)



d)

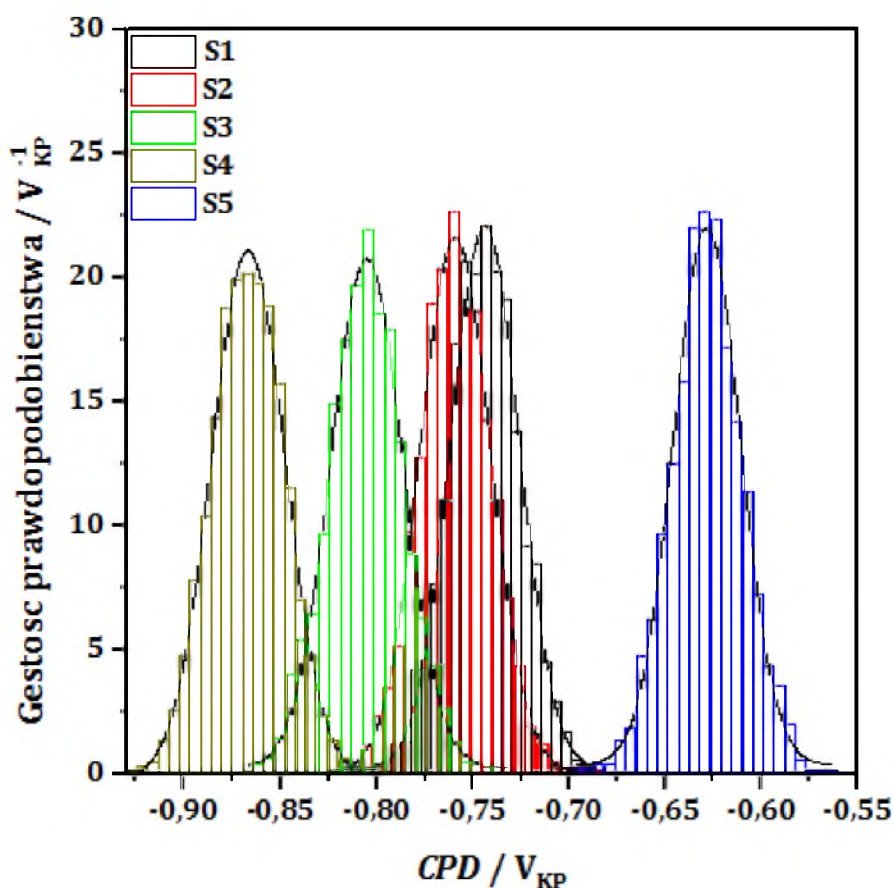


e)



Wykres 29. Mapy CPD dla stali węglowej AISI 1010 po badaniu

w sulfolanie w 95°C i trawieniu a); badaniu w sulfolanie z dodatkiem 1% obj. wody w 95°C i wytrawieniu b); badaniu z sulfolanem z dodatkiem 2% obj. wody w 95°C i wytrawieniem c); badaniu w sulfolanie z dodatkiem 3% obj. wody w 95°C i wytrawieniu d); po badaniu w sulfolanie w 95°C bez wytrawiania e).



Wykres 30. Histogramy CPD wyznaczone dla stali węglowej AISI 1010 po badaniu w sulfolanie w 95°C po wytrawieniu (S1); badaniu w sulfolanie z dodatkiem 1% obj. wody w 95°C po wytrawieniu (S2); badaniu w sulfolanie z dodatkiem 2% obj. wody w 95°C po wytrawieniu (S3); badaniu w sulfolanie z dodatkiem 3% obj. wody w 95°C po wytrawieniu (S4); oraz po badaniu w sulfolanie w 95°C bez wytrawiania (S5); linie ciągłe - dopasowanie rozkładu Gaussa.

4. Wnioski

Ogólnoświatowy wzrost zanieczyszczeń atmosferycznych spowodowany ekspansją obszarów przemysłowych oraz rozbudową osiedli miejskich jest swoistym znakiem rozpoznawczym współczesnej cywilizacji. Znaczącą część generowanych zanieczyszczeń stanowią lotne związki organiczne (LZO), odory, a także nieorganiczne związki zapachowe, które stanowią zagrożenie dla zdrowia ludzi, fauny i flory. Kolejną klasą uciążliwych zapachowo substancji są związki siarki oraz i ich metabolity, w tym ciecze przemysłowe. W nadmiernie zanieczyszczonym świecie nowoczesna chemia odgrywa niezmiennie ważną rolę w opracowywaniu zrównoważonych, ekonomicznie opłacalnych oraz prostych w użyciu technologii, w których powstające produkty uboczne będą przyjazne dla środowiska. Niestety, niektóre stosowane przemysłowo rozpuszczalniki stały się uciążliwe dla środowiska. Dodatkowo, zanieczyszczenia emitowane z ciał stałych lub cieczy pochodzą z działalności antropogenicznej lub biogenicznych emisji niektórych reaktywnych pochodnych węglowodorów. Z drugiej strony, rosnąca świadomość społeczna dotycząca konieczności ochrony środowiska powoduje zaostrzanie przepisów regulujących uwalnianie niebezpiecznych zanieczyszczeń oraz zredukowanych związków siarki. Tak więc, przepisy regulujące ochronę środowiska naturalnego nieustannie wymuszają opracowywanie nowych oraz optymalizację istniejących procedur tzw. „zielonych” technologii produkcji.

Głównym celem podjętych badań nad biodegradacją trójskładnikowej mieszaniny LZO było określenie granicznych parametrów operacyjnych dla reaktora (KBT). W szczególności analizowano wpływ rodzaju bioflory na rozkład i dezodoryzację strumienia gazu zawierającego mieszaninę styrenu, etanolu oraz siarczku dimetylu. Dodatkowo, badano efektywność biodegradacji zanieczyszczeń przy zmiennych warunkach pracy bioreaktora, zwłaszcza przy dynamicznych zmianach stężenia zanieczyszczeń.

Wykazano znaczną efektywność zastosowanej technologii w procesie biodegradacji mieszaniny LZO oraz określono dopuszczalne wartości parametrów procesu o zadowalającej wydajności ($RE > 95\%$).

W toku eksperymentu stwierdzono, iż po zwiększeniu stężenia zanieczyszczeń do maksymalnych wartości w strumieniu powietrza wlotowego/wylotowego między 25 a 30

dniem, nie doszło do naruszenia skuteczności biodegradacji ($RE > 95\%$), pomimo zmniejszonego przepływu powietrza. Wydaje się, iż siarczki dimetylu synergicznie współdziałały przy biodegradacji styrenu, ponieważ utleniające siarkę gatunki bakterii przekształcają siarczki w siarkę elementarną (lub siarczany) z wytworzeniem elektronów. W warunkach aerobowych, tlen jest akceptorem elektronów, co może tłumaczyć korzystny wpływ zmian przepływu powietrza wlotowego. Oszacowano również całkowity czas konieczny na regenerację populacji drobnoustrojów i przywrócenie stabilności procesu biodegradacji po nieoczekiwanym przeciążeniu (zatkaniu) układu.

Podkreślić należy, iż najważniejszą zaletą procesu biodegradacji w kompaktowym bioreaktorze trójfazowym jest niski kapitał inwestycyjny oraz koszty operacyjne prowadzonego procesu. KBT funkcjonuje w temperaturze otoczenia i ciśnieniu atmosferycznym, co wiąże się z niższym zużyciem energii. Surowce wykorzystywane w procesie są łatwo dostępne (samoregenerująca się flora bakteryjna), co ogranicza nakłady niezbędne do regeneracji elementów odpowiedzialnych za oczyszczanie - kontrola wszystkich parametrów prowadzenia procesu jest łatwa i prosta w obsłudze. Dodatkowym walorem eliminacji LZO przy użyciu KBT jest czystość ekologiczna prowadzonych procesów oraz brak wtórnych zanieczyszczeń poprocesowych.

Wszelkie badania nad biologicznymi metodami oczyszczania powietrza z lotnych związków organicznych oraz substancji złośliwych mogą służyć ochronie środowiska naturalnego oraz poprawie zdrowia i komfortu życia ludzi. Niskie koszty ekonomiczne prowadzonego procesu dają możliwość implementacji podobnych rozwiązań na rynku komercyjnym.

Atrakcyjną alternatywą dla powszechnie stosowanych przemysłowych cieczy ekstrakcyjnych jest sulfolan - dipolarny rozpuszczalnik aprotonowy. W przeprowadzonych analizach skupiono się głównie na zastosowaniu sulfolanu jako rozpuszczalnika ekstrakcyjnego ze względu na jego specyficzne właściwości fizykochemiczne. Dodatkowo, badano wpływ korozyjnego środowiska sulfolanu jako potencjalne źródło wycieków do środowiska (gleby, wód powierzchniowych i podziemnych).

Celem pracy była weryfikacja potencjalnej możliwości implementacji przemysłowej, złożonej elektrochemicznej techniki wykrywania korozji w cieczach procesowych o niskiej przewodności. Zbadano kilka aspektów pomiaru korozji ogólnej

oraz lokalnej. Przeprowadzono szereg eksperymentów oceniających wpływ różnych parametrów procesu (temperatury, dodatku wody, tlenu oraz chlorków) na zachowanie korozyjne stali nierdzewnej AISI 304L w sulfolanie. Zauważono, iż ogólna szybkość korozji podczas wszystkich eksperymentów nie przekraczała 1 mpy, co jest oczekiwanym zachowaniem austenitycznej stali nierdzewnej. Co więcej, zaobserwowano wyraźny wpływ temperatury na szybkość korozji z maksimum przy 230°C. Dominował ogólny mechanizm korozji, co potwierdzają zarówno wartości współczynnika wżerowego ($PF < 0,1$), jak i badanie mikroskopowe powierzchni. Odnotowano silny wpływ wody (nawet w niskiej temperaturze) na korozyjność sulfolanu - wzrost stężenia wody przyspieszał degradację sulfolanu na co wskazywała zwiększona szybkość korozji. Nie stwierdzono natomiast wpływu tlenu na korozję ogólną. Pomimo, iż chlorki tworzą najsilniejsze środowisko korozyjne pod względem ogólnej szybkości korozji (w temperaturze badania 95°C), nie zwiększają miejscowego zjawiska korozji. We wszystkich testach nie zaobserwowano znaczącego osadzania filmu na powierzchni - parametr CMI wynosił poniżej 100 jednostek.

W dalszej kolejności badania kontynuowano przy użyciu stali węglowej AISI 1010. Przeprowadzono monitorowanie korozji w czasie rzeczywistym połączone z mapowaniem powierzchni metalu w celu wyczerpującej oceny potencjału korozyjnego sulfolanu. Z doświadczeń wynika, iż badane warunki operacyjne (dodatek 1%, 2%, oraz 3% obj. wody w temperaturze 95°C) mogą wpłynąć na wzrost korozyjnego charakteru sulfolanu w stosunku do badanej stali. PF wszystkich badanych układów przyjmuje niskie wartości ($< 0,1$) w całym analizowanym przedziale czasowym, co potwierdza dominację ogólnych procesów korozyjnych nad procesami lokalnymi. Parametr CMI wynosił poniżej 50 jednostek, co oznacza, iż na powierzchni nie wytworzył się film.

Ocenę odporności korozyjnej stali węglowej AISI 1010 po doświadczeniu w sulfolanie z dodatkiem 1–3% obj. wody w 95°C w obecności/bez warstwy produktów korozji, przeprowadzono w czystym sulfolanie w temperaturze 25°C z wykorzystaniem metody potencjału obwodu otwartego oraz pomiarów potencjodynamicznych. Oszacowania szybkości korozji, odporności na polaryzację oraz stałej Sterna-Geary'ego dokonano zgodnie z normą ASTM G102-89 (2015)e1. Na podstawie wyznaczonych parametrów odporności korozyjnej stwierdzono, iż wzrost zawartości wody (1–3% obj.) w sulfolanie wpływa na zmniejszenie odporności stali węglowej AISI 1010 na korozję ogólną oraz wżerową dzięki wyższemu przewodnictwu elektrolitu.

Stwierdzono, iż najwyższą odporność korozyjną spośród wszystkich badanych elektrod wykazała elektroda uprzednio zanurzona w sulfolanie w temperaturze 95°C bez wytrawiania warstwy produktów korozji. Ocena uszkodzeń korozyjnych tej elektrody wykazała najniższą wartość stopnia korozji wyznaczoną na podstawie analizy numerycznej obrazów powierzchni próbki uzyskanych metodą SEM oraz najwyższą wartość średniej różnicy potencjału kontaktowego określoną za pomocą skanującej sondy Kelvina.

Podjęte próby laboratoryjnej oceny wpływu parametrów procesu (temperatury i zanieczyszczeń (tlenu i chlorków) na korozję stali węglowej oraz stali nierdzewnej w czystym sulfolanie dostarczyły istotnych danych i wskazówek, które mogą znaleźć praktyczne zastosowanie w procesach wielkoprzemysłowych (Bak et. al., 2018; Bak et al., 2019; Kubiszał et al., 2020). Zauważono, iż obecność tlenu w przypadku czystego sulfolanu minimalnie wpływa na szybkość korozji, ale zwiększa miejscową aktywność korozyjną, zaś chlorki zwiększały odpowiednio korozję ogólną i miejscową. Uzyskane wyniki badań dla stali węglowej i stali nierdzewnej pokazują przydatność systemów monitorowania elektrochemicznego do szybkiego i dokładnego wykrywania korozji metali w środowisku sulfolanu (Witzanay, Fedorak, 1996; Bak et. al., 2018).

Podkreślić jednak należy, iż przeprowadzone badania stanowią swoiste studium pilotażowe, które wymaga dalszych udoskonaleń.

Wykaz stosowanych odczynników

A&A Biotechnology:

- Płytki agar - LB

Chempur:

- $\text{CaCl}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$
- KOH
- KH_2PO_4
- NaCl
- $\text{Na}_2\text{HPO}_4 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$
- $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$

Merck:

- Styren

POCH S.A.:

- Argon
- $\text{C}_{10}\text{H}_{14}\text{O}_8\text{N}_2\text{Na}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$
- HCl
- Hel
- $\text{MgSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$
- Powietrze
- Sb_2O_5
- SnCl_2
- Sulfolan
- Wodór

Sigma Aldrich:

- Aceton
- Eter dietylowy
- $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$ 99.9%
- $(\text{CH}_3)_2\text{S}$

Wykaz aparatury pomiarowej oraz użytego oprogramowania

- Autolab Eco Chemie PGSTAT12; Metrohm
- Chromatograf gazowy Agilent Technologies 7820A GC (detektor FID, kolumna kapilarna Agilent 19091B-102 Ultra o długości 25m i średnicy 0,2 mm)
- Chromatograf gazowy Varian Star 3400 (detektor FID, kolumna kapilarna VF-WAXms CP9216 o długości 30 m i średnicy 0,53 mm)
- DevCom2000; ProComSol
- Kompaktowy Bioreaktor Trójfazowy wraz z oprogramowaniem i panelem sterującym; Ekoinwentyka Sp. z o.o.
- Konduktometr laboratoryjny CC-505; Elmetron
- LP-chrom®
- MATLAB R2015b; MathWorks
- Przetwornik korozji SmartCET®; Honeywell
- Myjka ultradźwiękowa Sonic 3; Polsonic
- Sherlock Microbial Identification System (Metoda TSBA , biblioteka TSBA 6); MIDI Inc.
- Skaningowy mikroskop elektronowy JSM-6480; JEOL
- Spektrofotometr Hach Lange 2800
- Skaningowa stacja elektrochemiczna M370 z wolframową sondą Kelvina o średnicy 500µm; PAR

Referencje

- Adamiak, J., Otlewska, A., Gutarowska, B., 2015. Współczesne metody stosowane w analizie biodeterioracji obiektów zabytkowych. *Kosmos* 64, 57-69.
- Ali, M.H., Bohnert, G.J., 1998. Chemoselective oxidation of sulfides to sulfones with magnesium monoperoxyphthalate (MMPP) on silica gel support in methylene chloride solvent. *Synth. Commun.* 26, 2983-2998.
- Andersen, M.E., Jones, R.A., Kurlansik, L., Neh, R.G., Jenkins, L.J., Jr., 1976. Sulfolane-induced convulsions in rodents. *Res. Commun. Chem. Pathol. Pharmacol.* 15, 571-580.
- Angaji, M.T., Ghanbarabadi, H., Gohari, F.K.Z., 2013. Optimizations of sulfolane concentration in propose Sulfinol-M solvent instead of MDEA solvent in the refineries of Sarakhs. *J. Nat. Gas Sci. Eng.* 15, 22-26.
- Atkinson, R., 2000. Atmospheric chemistry of VOCs and NOx. *Atmos. Environ.* 34, 2063-2101.
- Atkinson, R., Arey, J., 2003. Atmospheric degradation of volatile organic compounds. *Chem. Rev.* 103, 4605-4638.
- Attaway, H., Gooding, C.H., Schmidt, M.G., 2001. Biodegradation of BTEX vapors in a silicone membrane bioreactor system. *J. Ind. Microbiol. Biotechnol.* 26, 316-325.
- Bak, A., Kozik, V., Dybal, P., Kus, S., Swietlicka, A., Jampilek, J., 2018. Sulfolane: Magic Extractor or Bad Actor? Pilot-Scale Study on Solvent Corrosion Potential. *Sustainability* 10, 3677-3698.
- Bak, A., Kozik, V., Dybal, P., Sulowicz, S., Kasperczyk, D., Kus, S., Barbusinski, K., 2017. Abatement robustness of volatile organic compounds using compact trickle-bed bioreactor: Biotreatment of styrene, ethanol and dimethyl sulfide mixture in contaminated airstream. *Int. Biodeterior. Biodegr.* 119, 316-328.
- Bak, A., Losiewicz, B., Kozik, V., Kubisztal, J., Dybal, P., Swietlicka, A., Barbusinski, K., Kus, S., Howaniec, N., Jampilek, J., 2019. Real-time corrosion monitoring of AISI 1010 carbon steel with metal surface mapping in sulfolane. *Materials* 12, 3276-3298.
- Bala, H., 2002. Korozja materiałów – teoria i praktyka. WIPMiFS. ISBN: 838-7-745-715.

Białaczewski, L. 2005. Nagroda Nobla za rok 2004: odkrycie genów receptorów węchowych. *Otorynolaryngologia* 4, 163-168.

Bockris, J., Reddy, A., Gamboa-Aldeco, M., 2000. *Modern Electrochemistry 2A. Fundamentals of Electrodics*. Kluwer Academic/Plenum Publishers. ISBN 978-0-306-47605-1.

Brown, V.K.H., Ferrigan, L.W., Stevenson, D.E., 1966. Acute toxicity and skin irritant properties of sulfolane. *Br. J. Ind. Med.* 23, 302-304.

Budniok, A., Łągiewka, E., 2009. *Problemy elektrochemii w inżynierii materiałowej*. Wydawnictwo Uniwersytetu Śląskiego. ISBN 978-83-226-1830-1.

Burwell, R.L., Jr., Langford, C.H., 1959. Solvent characteristics of tetramethylene sulfone. *J. Am. Chem. Soc.* 81, 3799-3800.

Cetin, E., Odabasi, M., Seyfioglu, R., 2003. Ambient volatile organic compound (VOC) concentrations around a petrochemical complex and a petroleum refinery. *Sci. Total Environ.* 312, 103-112.

Chen, L., Wang, L., Liu, S., Hu, J., He, Y., Zhou, H., Zhang, X., 2013. Profiling of microbial community during in situ remediation of volatile sulfide compounds in river sediment with nitrate by high throughput sequencing. *Int. Biodeterior. Biodegr.* 85, 429-437.

Chmiel, K., Jarzębski, A.B., Palica M.B., 2005. Biofiltracja lotnych związków organicznych. *Przem. Chem.* 84, 442-445.

Coetzee, J.F., 1977. Sulfolane: purification, tests for purity, and properties. *Pure Appl. Chem.* 49, 211-215.

Craven, M.A., Gardner, J.W., Bartlett, P.N., 1996. Electronic noses - development and future prospects. *Trends Anal. Chem.* 15, 486-493.

Curtis, L., Rea, W., Smith-Willis, P., Fenyves, E., Pan, Y., 2006. Adverse health effects of outdoor air pollutants. *Environ. Int.* 32, 815-830.

Cwalina, B., Dzierżewicz, Z., 2007. Czynniki sprzyjające biologicznej korozji konstrukcji żelbetowych (cz. I). *Przeg. Bud.* 7, 52-57.

Cyprowski, M., Krajewski, J.A., 2003. Czynniki szkodliwe dla zdrowia występujące w oczyszczalniach ścieków komunalnych. *Med. Pr.* 54, 73-80.

Deshusses, M.A., Gabriel, D., 2005. Biotrickling Filter Technology. Springer-Verlag. ISBN: 978-3-540-23312-1.

Dziaczek, M., Wieczorek, A., 2013. Badania sprawności oczyszczania strumienia powietrza zanieczyszczonego o-ksylenem w kolumnie ze złożem syntetycznym. Inż. Ap. Chem. 52, 531-532.

Easter, C., Quigley, C., Burrowesa, P., Witherspoon, J., Apgar, D., 2005. Odor and air emissions control using biotechnology for both collection and wastewater treatment systems. Chem. Eng. J. 113, 93-104.

Estrada, J.M., Rodríguez, E., Quijano, G., Munoz, R., 2012. Influence of gaseous VOC concentration on the diversity and biodegradation performance of microbial communities. Bioprocess Biosyst. Eng. 35, 1477-1488.

Europejska Agencja Chemiczna. Dostęp online: <https://echa.europa.eu/pl/substance-information/-/substanceinfo/100.004.349> (dostęp na 9 czerwca 2018).

Fang, S.H., Padmavathi, V., Rao, Y.K., Venkata Subbaiah, D.R.C., Thriveni, P., Geethangili, M., Padmaja, A., Tzeng, Y.M., 2006. Biological evaluation of sulfone derivatives as anti-inflammatory and tumor cells growth inhibitory agents. Int. Immunopharmacol. 6, 1699-1705.

Findlay, G., Edwards, N., Nirmalakhandan, N., 1996. Biological treatment of airstreams contaminated with VOCs: An overview. Water Sci. Technol. 4, 565-571.

Fraile, J.M., García, J.I., Lázaro, B., Mayoral, J.A., 1998. A mild, efficient and selective oxidation of sulfides to sulfoxides. Chem. Commun. 0, 1807-1808.

Fuji, S., McCarthy, J., 2016. Suflone-containing methacrylate homopolymers: wetting and thermal properties. Langmuir 32, 765-771.

Gębicki, J., Dymerski, T., Rutkowski, S., 2014. Identification of odor of volatile organic compounds using classical sensory analysis and electronic nose technique. Environ. Prot. Eng. 40, 103-116.

Golhosseini, M.J., Kakooei, H., Shahtaheri, S.J., Azari, R.M., Azam, K., 2013. Evaluation of volatile organic compounds levels inside taxis passing through main streets of Tehran. Int. J. Occup. Hyg. 5, 152-158.

- Gonzalez, G., Herrera, M., García, M., Pena, M., 2001. Biodegradation of phenol in a continuous process: comparative study of stirred tank and fluidized-bed bioreactors. *Bioresour. Technol.* 76, 245-251.
- Gopinath, M., Pulla, R.H., Rajmohan, K. S., Vijay, P., Muthukumaran, C., Gurunathan, B., 2018. Bioremediation of Volatile Organic Compounds in Biofilters. *Bioremediation: Applications for Environmental Protection and Management*. ISBN 978-981-10-7485-1.
- Gordon, J.C., Dyer, R.S., Long, M.D., Fehlner, K.S., 1985. Effect of sulfolane on behavioural and autonomic thermoregulation in the rat. *J. Toxicol. Environ. Health* 16, 461-468.
- Gordon, C.J., Long, M.D., Dyer, R.S., 1984. Effect of ambient temperature on the hypometabolic and hypothermic effects of sulfolane in rats. *Arch. Toxicol.* 56, 123-127.
- Greene, E.A., Beatty, P.H., Fedorak, P.M., 2000. Sulfolane degradation by mixed cultures and a bacterial isolate identified as a *Variovorax* sp. *Arch. Microbiol.* 174, 111-119.
- Greene, E.A., Coy, D.L., Fedorak, P.M., 1999. Laboratory evaluations factor affecting biodegradation of sulfolane and diisopropanolamine. *Bioremed. J.* 3, 299-313.
- Greene, E.A., Gieg, L.M., Coy, D.L., Fedorak, P.M., 1998. Sulfolane biodegradation potential in aquifer sediments at sour natural gas plant sites. *Water Res.* 32, 3680-3688.
- Greene, E.A., Fedorak, P.M., 1998. A differential medium for the isolation and enumeration of sulfolane-degrading bacteria. *J. Microbiol. Methods* 33, 255-262.
- Greene, E.A., Fedorak, P.M., 2001. Nutrient stimulation of sulfolane biodegradation in a contaminated soil from a sour natural gas plant and in a pristine soil. *Environ. Technol.* 22, 619-629.
- Grzelka, A., Sówka, I., Miller, U., 2018. Metody oceny emisji odorów z obiektów gospodarki hodowlanej. *Inż. Eko.* 19, 56-64.
- Gutarowska, B., 2013. Niszczenie materiałów technicznych przez drobnoustroje. *LAB* 18, 10-14.
- Headley, J.V., Dickson, L.C., Peru, K.M., 2002. Comparison of levels of sulfolane and diisopropanolamine in natural wetland vegetation exposed to gas-condensate contaminated ground water. *Commun. Soil Sci. Plant Anal.* 33, 3531-3544.

Headley, J.V., Peru, K.M., Dickson, L.C., 1999. Gas chromatographic—Mass spectrometric determination of sulfolane in wetland vegetation exposed to sour gas-contaminated groundwater. *J. Chromatogr. A* **859**, 69-75.

Horel, A., Schiewer, S., 2016. Impact of VOC removal by activated carbon on biodegradation rates of diesel, syntroleum and biodiesel in contaminated sand. *Sci. Total Environ.* **573**, 106-114.

Hu, J., Zhang, L., Chen, J., Luo, Y., Sun, B., Chu, G., 2016. Performance and microbial analysis of a biotrickling filter inoculated by a specific bacteria consortium for removal of a simulated mixture of pharmaceutical volatile organic compounds. *Chem. Eng. J.* **304**, 757-765.

Huang, Y., Ho, S.S.H., Lu, Y., Niu, R., Xu, L., Cao, J., Lee, S., 2016. Removal of indoor volatile organic compounds via photocatalytic oxidation: a short review and prospect. *Molecules* **21**, 56-76.

Hucińska, J. 1995. *Metaloznawstwo. Materiały do ćwiczeń laboratoryjnych*. Wydawnictwo Politechniki Gdańskiej. ISBN/ISSN: 4096.

Izadifard, M., Achari, G., Langford, C.H., 2017. Degradation of sulfolane using activated persulfate with UV and UV-Ozone. *Water Res.* **125**, 325-331.

Izadifard, M., Achari, G., Langford, C.H., 2018. Mineralization of sulfolane in aqueous solutions by Ozone/CaO₂ and Ozone/CaO with potential for field application. *Chemosphere* **197**, 525-540.

Jaber, M.B., Couvert, A., Amrane, A., Rouxel, F., Le Cloirec, P., Dumont, E., 2016. Biofiltration of high concentration of H₂S in waste air under extreme acidic conditions. *New Biotechnol.* **33**, 136-143.

Jachnik, I., 2017. Prawne aspekty ochrony zapachowej jakości powietrza. *Przeg. Prawa Rolnego* **20**, 149-163.

Jalili, A.H., Shokouhi, M., Samani, F., Hosseini-Jenab, M., 2015. Measuring the solubility of CO₂ and H₂S in sulfolane and the density and viscosity of saturated liquid binary mixtures of (sulfolane + CO₂) and (sulfolane + H₂S). *J. Chem. Thermodyn.* **85**, 13-25.

- Kamiński, A., Koziczyński, P., 2017. Study on using a trickle-bed bioreactor for reducing volatile organic compounds in wastewater treatment plant operated by PKN ORLEN S.A. *Inż. Eko.* 4, 176-183.
- Kampa, M., Castanas, E., 2008. Human health effects of air pollution. *Environ. Pollut.* 151, 362-367.
- Karcz, J., Osóch, M., 2009. Biofiltracja gazów odlotowych w kolumnie ze złożem naturalnym. *Inż. Ap. Chem.* 48, 44-46.
- Karimi, B., Ghoreishi-Nezhad, M., Clark, J.H., 2005. Selective oxidation of sulfides to sulfoxides using 30% hydrogen peroxide catalyzed with a recoverable silica-based tungstate interphase catalyst. *Org. Lett.* 7, 625-628.
- Kasanke, C.P., Leight, M.B., 2017. Factors limiting sulfolane biodegradation in contaminated subarctic aquifersubstrate. *PLoS ONE* 12, 1-10.
- Kasperczyk, D., Urbaniec, K., Barbusiński, K., 2014. Removal of pollutants from the air in a copper-ore mine using a compact trickle-bed bioreactor, 2014. *Chem. Eng. Trans.* 39, 1309-1314.
- Kasperczyk, D., Urbaniec, K., 2015. Application of a compact trickle-bed bioreactor to the biodegradation of pollutants from the ventilation air in a copper-ore mine. *J. Clean. Prod.* 87, 971-976.
- Kauselya, K., Narendiran, R., Ravi, R., 2015. Biofiltration emerging technology for removal of volatile organic compounds (VOC's) e a review. *Int. J. Environ. Bioenerg.* 10, 1-8.
- Kiepuski, J., 2001. Zastosowanie szczepów bakteryjnych w oczyszczaniu ocieków, odpadów i gruntów. *Inż. Eko.* 4, 87-94.
- Kim, D.J., Kim, H., 2005. Degradation of toluene vapor in a hydrophobic polyethylene hollow fiber membrane bioreactor with *Pseudomonas putida*. *Process Biochem.* 40, 2015-2020.
- Kirk-Othmer., 2001. *Encyclopedia of Chemical Technology*. John Wiley & Sons. ISBN 978-0-471-23896-6.
- Knittel, D., 1982. Cathodic reduction of SO_2 in the presence of organic dihalides. *Monatsh. Chem.* 113, 37-41.

Korta-Peplowska, M., Chmiel, J.M., Frączek, K., 2016. Zagrożenia mikrobiologiczne w środowisku pomieszczeń. *Environ. Med.* **19**, 48-54.

Krzyżewska, I., Kozara, A., 2016. Nowoczesna metoda detekcji związków chemicznych. E-nos (elektroniczny nos). *LAB 21*, 20-28.

Kubisztal, J., Łosiewicz, B., Dybał, P., Kozik, V., Bąk, A., Water-Induced Corrosion Damage of Carbon Steel in Sulfolane. *Energies* **13**, 4580-4594.

Kulikowska, D., 2009. Charakterystyka oraz metody usuwania zanieczyszczeń organicznych z odcieków pochodzących z ustabilizowanych składowisk odpadów komunalnych. *Eco. Chem. Eng. S* **16**, 389-402.

Kupwade, R.S., Khot, S.S., Lad, U.P., Desai, U.V., Wadgaonkar, P.P., 2017. Catalyst-free oxidation of sulfides to sulfoxides and diethylamine catalyzed oxidation of sulphides to sulfones using Oxone as an oxidant. *Res. Chem. Intermed.* **43**, 6875-6888.

Kus, S., Srinivasan, S., Kozik, V., Bak, A., Dybal, P., Yap, K.M., Li, H., 2018. Online, real time electrochemical corrosion monitoring in low conductive fluids—Sulfolane aromatic extraction. In *Proceedings of the NACE Corrosion*, Phoenix, AZ, USA, 2018.

Kwarciak-Kozłowska, A., Bańka, B., 2014. Biofiltracja jako metoda unieszkodliwiania odorów powstających podczas kompostowania frakcji biodegradowalnej odpadów komunalnych i przemysłowych. *Inż. Ochr. Śr.* **17**, 631-645.

Kwaśny, J., Balcerzak, W., 2014. Charakterystyka wybranych metod pośrednich ograniczania emisji substancji złośliwych. *Archv. Waste Manage. Environ. Prot.* **16**, 125-134.

Lahel, A., Fanta, A.B., Sergienko, N., Shakya, M., Lopez, M.E., Behera, S.K., Rene, E.R., Park, H.S., 2016. Effect of process parameters on the bioremediation of diesel contaminated soil by mixed microbial consortia. *Int. Biodeter. Biodegr.* **113**, 375-385.

Lebrero, R., Estrada, J.M., Munoz, R., Quijano, G., 2014. Deterioration of organic packing materials commonly used in air biofiltration: effect of VOC-packing interactions. *J. Environ. Manage.* **137**, 93-100.

Lebrero, R., Rodríguez, E., Martín, M., García-Encina, P.A., Munoz, R., 2010. H₂S and VOCs abatement robustness in biofilters and air diffusion bioreactors: a comparative study. *Water Res.* **44**, 3905-3914.

- Li, L., Zhang, J., Lin, J., Junxin, L., 2015. Biological technologies for the removal of sulfur containing compounds from waste streams: bioreactors and microbial characteristics. *World J. Microbiol. Biotechnol.* **31**, 1501-1515.
- McLeod, D.W.; Lin, C.Y.; Ying, W.; Tucker, M.E. Biological activated carbon process for removing sulfolane from groundwater. In *Proceedings of the 46th Industrial Waste Conference*, Chelsea, MI, USA, 14–16 May 1992.
- Mellan, I. *Industrial solvents handbook*, 2nd ed., 1977. Noyes Data Corporation: Park Ridge, NJ, USA, 171-172.
- Mingy, L., Zhong, J., Xujiang, S., 2005. Cause of equipment corrosion and counter measures in the sulfolane recycling system of aromatics extraction unit. *Pet. Process. Petrochem.* **36**, 30-33.
- Mohler, F.S., Gordon, C.J., 1989. Thermoregulatory responses of the rabbit to central neural injections of sulfolane. *Neurotoxicology* **10**, 53–62.
- Montalvo, S., Huiliner, C., Galvez, D., Roca, N., Guerrero, L., 2016. Autotrophic denitrification with sulfide as electron donor: effect of zeolite, organic matter and temperature in batch and continuous UASB reactors. *Int. Biodeter. Biodegr.* **108**, 158-165.
- Możaryn, T., Wójtowicz, M., Strąk, A., 2016. Korozja i zabezpieczanie konstrukcji stalowych. Część I. Korozja stali. *Przeg. Bud.* **6**, 45-52.
- Mudliar, S., Giri, B., Padoley, K., Satpute, D., Dixit, R., Bhatt, P., Pandey, R., Juwarkar, A., Vaidya, A., 2010. Bioreactors for treatment of VOCs and odours a review. *J. Environ. Manage.* **91**, 1039-1054.
- Nielsen, D.R., Daugulis, A.J., McLellan, P.J., 2007. Dynamic simulation of benzene vapor treatment by a two-phase partitioning bioscrubbers: Part I: model development, parameter estimation, and parametric sensitivity. *Biochem. Eng. J.* **36**, 239-249.
- Nuansawan, N., Boonnorat, J., Chiemchaisri, W., 2016. Effect of hydraulic retention time and sludge recirculation on greenhouse gas emission and related microbial communities in two-stage membrane bioreactor treating solid waste leachate. *Bioresour. Technol.* **210**, 35-42.
- Pasternak, G., 2011. Bioreaktory oraz ich zastosowanie w inżynierii i ochronie środowiska. *J. Ecol. Health.* **15**, 121-125.

Pawłowska, M., Zdeb, M., 2009. Porównanie efektywności mikrobiologicznego odsiarczania biogazu w bioskrubberach i biofiltrach z warstwą nawadnianą. Monografie Komitetu Inżynierii Środowiska PAN 1, 191-198.

Perez, M.C., Alvarez-Hornos, F.J., Engesser, K.H., Dobslaw, D., Gabaldón, C., 2016. Removal of 2-butoxyethanol gaseous emissions by biotrickling filtration packed with polyurethane foam. *New Biotechnol.* 33, 263-272.

Peretz, A., Simsolo, C., Farber, E., Roth, A., Brodsky, D., Nakhoul, F., 2013. A rare bacteremia caused by *Cedecea davisae* in patient with chronic renal disease. *Am. J. Case Rep.* 14, 216-218.

Perszewska, K., Faber, J., Żmudzińska, M., Maniowski, Z., Żółkiewicz, Z. 2012. Badania laboratoryjne minimalizacji emisji zapachowych zanieczyszczeń organicznych wydzielanych podczas zgazowywania modeli styropianowych. *Prace I. Od.* 1, 43-53.

Podraza, Z., 2014. Korozja siarczanowa jako realny problem sieci przewodów kanalizacyjnych. *Acta Sci. Pol. Technica Agraria*, 13, 41-48.

Polanski, J., Tkocz, A., 2017. Between Descriptors and Properties: Understanding the Ligand Efficiency Trends for G Protein-Coupled Receptor and Kinase Structure-Activity Data Sets. *J. Chem. Inf. Model.* 26, 1321-1329.

Polanski, J., Tkocz, A., Kucia, U., 2017. Beware of ligand efficiency (LE): Understanding LE data in modelling structure-activity and structure-economy relationships. *J. Cheminform.* 9, 1-8.

Potivichayanon, S., Pokethitiyook, P., Kruatrachue, M., 2006. Hydrogen sulfide removal by a novel fixed-film bioscrubber system. *Process Biochem.* 41, 708-715.

PubChem – Otwarta Baza Chemiczna. Dostęp online:

<https://pubchem.ncbi.nlm.nih.gov/compound/31347> (dostęp na 15 lipca 2018).

Ras-Mallorquí, M.R., Marce-Recasens, R.M., Borrull-Ballarín, F., 2007. Determination of volatile organic compounds in urban and industrial air from Tarragona by thermal desorption and gas chromatography-mass spectrometry. *Talanta* 72, 941-950.

Reaxys. Dostęp online: <https://www.reaxys.com> (dostęp na 31 lipca 2019).

Rumchev, K., Spickett, J., Bulsara, M., Phillips, M., Stick, S., 2004. Association of domestic exposure to volatile organic compounds with asthma in young children. *Thorax* 59, 746-751.

Ruppert, P.H., Dyer, R.S., 1985. Acute behavioural toxicity of sulfolane: influence of hypothermia. *Toxicol. Lett.* 28, 111-116.

Scala, A.A.; Colon, I., 1979. Vacuum Ultraviolet Photochemistry of Tetrahydrothiophene and Sulfolane; Worcester Polytechnic Inst.: Worcester, MA, USA

Schneider, D.F., 2004. Avoid sulfolane regeneration problems. *Chem. Eng. Prog.* 100, 34-39.

Shokouhi, M., Jalili, A.H., Mohammadian, A.H., Hosseini-Jenab, M., Nouri, S.S., 2013. Heat capacity, thermal conductivity and thermal diffusivity of aqueous sulfolane solutions. *Thermochim. Acta* 560, 63-70.

Shokouhi, M., Farahani, H., Vahidi, M., Taheri, S.A., 2017. Experimental solubility of carbonyl sulfide in sulfolane and -butyrolactone. *J. Chem. Eng. Data* 62, 3401-3408.

Singh, A., Ward, O., 2005. Microbiology of bioreactor for waste gas treatment. In: Shareefdeen, Z., Singh, A. (Eds.), *Biotechnology for Odor and Air Pollution Control*. Springer e Verlag, Berlin, p. 113.

Smet, E., van Langenhove, H., 1998. Abatement of volatile organic sulfur compounds in odorous emissions from the bio-industry. *Biodegradation* 9, 273-284.

Sobrak, Z., 2014. Bezpieczeństwo odorowe środowiska. *Prz. Nauk. Met.* 25, 151-172.

Sówka, I., 2011. Metody identyfikacji odorotwórczych gazów emitowanych z obiektów przemysłowych. *Prace Naukowe Instytutu Inżynierii Ochrony Środowiska Politechniki Wrocławskiej* 90, ISSN 0084-2869.

Spigno, G., Pagella, C., Fumi, M.D., Molteni, R., De Faveri, D.M., 2003. VOCs removal from waste gases: gas-phase bioreactor for the abatement of hexane by *Aspergillus niger*. *Chem. Eng. Sci.* 58, 739-746.

Statista. Dostęp online: <https://www.statista.com/statistics/262858/change-in-opec-crude-oil-prices-since1960/> (dostęp na 31 lipca 2019).

Sun, Y., Pignatello, J.J., 1993. Photochemical reactions involved in the total mineralization of 2,4-D by iron(3+)/hydrogen peroxide/UV. *Environ. Sci. Technol.* 27, 304-310.

Surowska, B., 2002. Wybrane zagadnienia z korozji i ochrony przed korozją. Wydawnictwo Politechniki Lubelskiej.

Szewczyk, S. 2011. Klasyfikacja i systemy oznaczania metali i stopów w oparciu o aktualnie obowiązujące polskie normy PN-EN (Polska Norma-Europejska Norma) oraz międzynarodowe normy ISO. Wydawnictwo Politechniki Lubelskiej.

Szulczyński, B., Wasilewski, T., Wojnowski, W., Majchrzak, T., Dymerski, T., Namieśnik, J., Gębicki, J. 2017. Different ways to apply a measurement instrument of e-nose type to evaluate ambient air quality with respect to odour nuisance in a vicinity of municipal processing plants. *Sensors* 17, 2671-2690.

Szynkowska, M., Wojciechowska, E., Węglińska, Paryczak, T., 2009. Odory. Aktualny problem w ochronie środowiska. *Przem. Chem.* 88, 712-720.

Tilstam, U., 2012. Sulfolane: a versatile dipolar aprotic solvent. *Org. Process Res. Dev.* 16, 1273-1278.

Toth, G., Nemestothy, N., Belafi-Bako, K., Vozik, D., Bakonyi, P., 2015. Degradation of hydrogen sulfide by immobilized *Thiobacillus thioparus* in continuous biotrickling reactor fed with synthetic gas mixture. *Int. Biodeter. Biodegr.* 105, 185-191.

Varma, R.S., Naicker, K.P., 1999. The urea-hydrogen peroxide complex: solid-state oxidative protocols for hydroxylated aldehydes and ketones (Dakin Reaction), nitriles, sulfides, and nitrogen heterocycles. *Org. Lett.* 1, 189-191.

Vastra, M., Salvin, P., Roos, C., 2016. MIC of carbon steel in Amazonian environment: electrochemical, biological and surface analyses. *Int. Biodeter. Biodegr.* 112, 98-107.

Wagh, R.B., Gund, S.H., Nagarkar, J.M., 2016. An eco-friendly oxidation of sulfide compounds. *J. Chem. Sci.* 128, 1321-1325.

Wang, X., Wang, Q., Li, S., Li, W., 2015. Degradation pathway and kinetic analysis for p-xylene removal by a novel *Pandoraea* sp. strain WL1 and its application in a biotrickling filter. *J. Hazard. Mater* 288, 17-24.

Warych, J., 2001. Biooczyszczanie gazów odlotowych. *Inż. Eko.* 4, 58-67.

Win, T.T., Kim, H., Cho, K., Song, K.G., Park, J., 2016. Monitoring the microbial community shift throughout the shock changes of hydraulic retention time in an anaerobic moving bed membrane bioreactor. *Bioresour. Technol.* 202, 125-132.

Windholz, M., 1983. Encyclopedia of Chemicals, Drugs & Biologicals. Merck & Co Inc. ISBN-10.

Witzanay, A.M., Fedorak, P.M., 1996. A Review of the Characteristics, Analyses and Biodegradability of Sulfolane and Alkanolamines Used in Sour Gas Processing; Department of Biological Sciences, University of Alberta: Edmonton, AB, Canada.

Wołejko, E., Matejczyk, M., 2011. Problem korozji biologicznej w budownictwie. *Civil Environ. Eng.* 2, 191-195.

Wranglen, G., 1985. Podstawy korozji i ochrony metali. WNT.

Yang, C., Jin, Q., Zhang, H., Liao, J., Zhu, J., Yu, B., Deng, J., 2009. Tetra-(tetraalkylammonium)octamolybdate catalysts for selective oxidation of sulfides to sulfoxides with hydrogen peroxide. *Green Chem.* 11, 1401-1405.

Yang, P.X., Ma, L., Chen, M.H., Xi, J.Q., He, F., Duan, C.Q., Mo, M.H., Fang, D.H., Duan, Y.Q., Yang, F.X., 2012. Phosphate solubilizing ability and phylogenetic diversity of bacteria from p-rich soils around Dianchi Lake Drainage Area of China. *Pedosphere* 22, 707-716.

Yu, L., Mehrabani-Zeinabad, M., Achari, G., Langford, C.H., 2016. Application of UV based advanced oxidation to treat sulfolane in an aqueous medium. *Chemosphere* 160, 155-161.

Zaretskii, M.I., Rusak, V.V., Chartov, E.M., 2011. Extractive rectification by means of sulfolane in chemical technology: a review. *Coke Chem.* 54, 299-301.

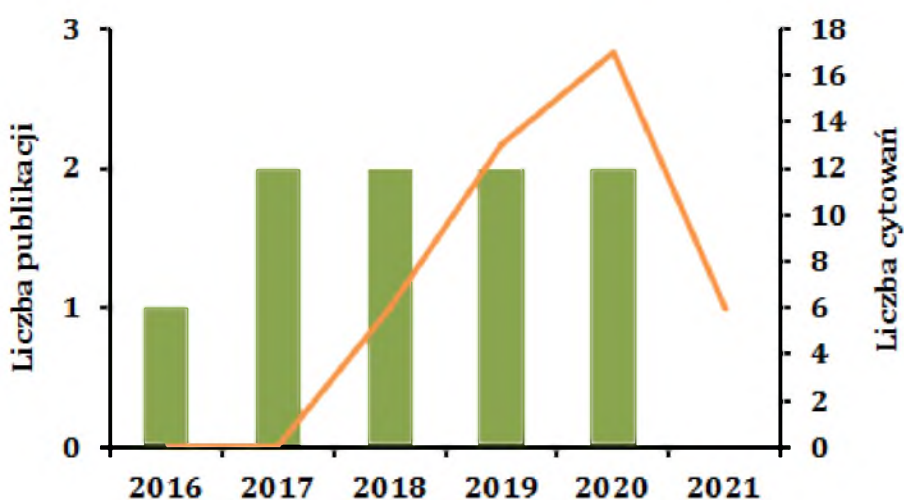
Zaretskii, M.I., Rusak, V.V., Chartov, E.M., 2011. Sulfolane in liquid extraction: A review. *Coke Chem.* 54, 211-214.

Zaretskii, M.I., Rusak, V.V., Chartov, E.M., 2013. Sulfolane and dimethyl sulfoxide as extractants. *Coke Chem.* 56, 266-268.

Zhu, Z.H., Sun, M.L., Li, Z.S., Yang, Z.C., Zhang, T.B., Heng, Z.C., Xiao, B.L., Li, Q.Y., Peng, Q.Y., Dong, Y.H., 1987. An investigation of maximum allowable concentration of sulfolane in surface water. *J. West China Univ. Med. Soc.* 18, 376-38.

Dane bibliometryczne

W ramach podjętej tematyki badawczej opublikowane zostało sześć artykułów w czasopismach o zasięgu międzynarodowym posiadających łączny współczynnik wpływu IF = 17,64; w punktacji MNiSW = 80 (lata 2016-2018); 420 (lata 2019-2020) oraz trzy prace opublikowane w czasopiśmie bez współczynnika oddziaływania prezentowane na konferencjach branżowych. **Sumaryczna liczba cytowań wynosi 42, indeks h = 4.** Do dorobku naukowego zalicza się również popularyzacja uzyskanych wyników w formie prezentacji ustnych (cztery wystąpienia prezentowane osobiście) oraz posterowych (osiem plakatów, gdzie jestem głównym autorem) przedstawianych podczas konferencji krajowych oraz międzynarodowych. Jestem również współautorem jedenastu plakatów konferencyjnych.



Wykres 31. Liczba publikacji wraz z liczbą cytowań w latach 2016-2021.

Publikacje w czasopismach posiadających współczynnik wpływu (impact factor; IF):

1) Danuta Pentak, Violetta Kozik, Andrzej Bak, **Paulina Dybal**, Aleksander Sochanik, Josef Jampilek, Methotrexate and Cytarabine—Loaded Nanocarriers for Multidrug Cancer Therapy. Spectroscopic Study, *Molecules*, **21**, **2016**, 1689 – 1701, **IF= 2,861; MNiSW=30.**

2) Andrzej Bak, Violetta Kozik, **Paulina Dybal**, Sławomir Sulowicz, Damian Kasperczyk, Sławomir Kus, Krzysztof Barbusinski, Abatement Robustness of Volatile Organic Compounds Using Compact Trickle-Bed Bioreactor: Biotreatment Of Styrene, Ethanol And Dimethyl Sulfide Mixture In Contaminated Airstream, *International Biodeterioration & Biodegradation*, *119*, **2017**, 316 – 328, **IF= 3,562; MNiSW=30**.

3) Andrzej Bak, Violetta Kozik, **Paulina Dybal**, Sławomir Kus, Aleksandra Swietlicka, Josef Jampilek, Sulfolane: Magic Extractor or Bad Actor? Pilot-Scale Study on Solvent Corrosion Potential, Sustainability, *10*, **2018**, 3677 – 3698, **IF =2,075; MNiSW=20**.

4) Andrzej Bak, Bożena Łosiewicz, Violetta Kozik, Julian Kubisztal, **Paulina Dybal**, Aleksandra Swietlicka, Krzysztof Barbusinski, Sławomir Kus, Natalia Howaniec, Josef Jampilek, Real-Time Corrosion Monitoring of AISI 1010 Carbon Steel with Metal Surface Mapping in Sulfolane, *Materials*, *12*, **2019**, 3276 – 3298, **IF= 3,057; MNiSW = 140**.

5) Julian Kubisztal, Bożena Łosiewicz, **Paulina Dybał**, Violetta Kozik, Andrzej Bąk, Water-Induced Corrosion Damage of Carbon Steel in Sulfolane, *Energies*, *13*, **2020**, 4580-4594, **IF = 3,06; MNiSW = 140**.

6) Julian Kubisztal, Bożena Łosiewicz, **Paulina Dybał**, Violetta Kozik, Andrzej Bąk, Temperature-Related Corrosion Resistance of AISI 1010 Carbon Steel in Sulfolane, *Materials*, *13*, **2020**, 2563-2576, **IF= 3,057; MNiSW = 140**.

Publikacje w czasopismach, które nie posiadają współczynnika wpływu (impact factor; IF):

1) **Paulina Dybał**, Andrzej Bąk, Violetta Kozik, Sławomir Kuś, Biodegradation of Styrene, Ethanol and Dimethyl Sulphide Mixture Using the Compact Trickle Bed Bioreactor (CTBB), *Book of Abstracts 46th EuroCongress on Drug Synthesis and Analysis*, 2017, 143, ISBN 978-80-223-4388-6.

2) Sławomir Kuś, Andrzej Bąk, Violetta Kozik, **Paulina Dybał**, Sridhar Srinivasan, Kwei Meng Yap, Hu Li, On-Line, Real Time Electrochemical Corrosion Monitoring in Low

Conductive Fluids – Sulfolane Aromatic Extraction, Conference Paper No. 11065: NACE Corrosion, 2018, 1 – 12, Phoenix.

3) Sławomir Kuś, Sridhar Srinivasan, Violetta Kozik, Andrzej Bąk, **Paulina Dybał**, On-Line, Real Time Electrochemical Corrosion Monitoring in Low Conductive Fluids – Sulfolane Aromatic Extraction – Part 2, Conference Paper No. 13153: NACE Corrosion, 2019, 1 – 12, Nashville.

Wystąpienia ustne prezentowane osobiście:

1) Agnieszka Jędrzejowska, **Paulina Dybał**, Violetta Kozik, Czy wolne rodniki i reaktywne formy tlenu zawsze działają niekorzystnie na organizm ludzki? Interdyscyplinarny wymiar zdrowia publicznego, Zabrze, 2013.

2) **Paulina Dybał**, Andrzej Bąk, Violetta Kozik, Damian Kasperczyk, Biopurification of air from VOC's mixture - optimization of biodegradation process, The 39th Symposium „Chromatographic methods of the investigating organic compound”, Szczyrk, 2016.

3) **Paulina Dybał**, Andrzej Bąk, Violetta Kozik, Damian Kasperczyk, Biotreatment of styrene, ethanol and dimethyl sulfide mixture in the contaminated airstream using the Compact Trickle Bed Bioreactor, The 40th Symposium “Chromatographic methods of investigating the organic compounds”, Szczyrk, 2017.

4) **Paulina Dybał**, Andrzej Bąk, Violetta Kozik, Sławomir Kuś, Biodegradation of styrene, ethanol and dimethyl sulphide mixture using the compact trickle bed bioreactor (CTBB), 46th EuroCongress on Drug Synthesis and Analysis, Bratysława, 2017.

Plakaty na konferencjach międzynarodowych:

1) **Paulina Dybał**, Irene Rodríguez Márquez, Araceli González Campaña, Juan Manuel Cuerva Carvajal, Violetta Kozik, Synthesis of a new nanographene model containing seven-membered ring, The 38th Symposium “Chromatographic methods of investigating the organic compounds”, Szczyrk, 2015.

2) **Paulina Dybał**, Violetta Kozik, Andrzej Bąk, Damian Kasperczyk, Biopurification of air from VOC's mixture, X Międzynarodowe Studenckie Sympozjum Naukowe "Między Biotechnologią a Ochroną Środowiska" - Interdyscyplinarne Spotkanie Młodych Przyrodników, Zielona Góra, 2015.

3) **Paulina Dybał**, Andrzej Bąk, Violetta Kozik, Damian Kasperczyk, Biodegradation of VOCs mixture in the Compact Trickle Bed Bioreactor (CTBB), 8th Conference "Chemistry towards Biology", Brno, 2016.

Plakaty na konferencjach krajowych:

1) **Paulina Dybał**, Irene Rodríguez Márquez, Araceli González Campaña, Juan Manuel Cuerva Carvajal, Violetta Kozik, Synteza nowego modelu nanografenu zawierającego siedmioczłonowy pierścień, Zjazd Zimowy Sekcji Studenckiej PTChem, Wrocław, 2014.

2) **Paulina Dybał**, Violetta Kozik, Andrzej Bąk, Damian Kasperczyk, Biodegradacja mieszaniny lotnych związków organicznych w trójfazowym bioreaktorze kompaktowym (KTB), Zjazd Zimowy Studenckiej Sekcji PTChem, Kraków, 2015.

3) **Paulina Dybał**, Andrzej Bąk, Violetta Kozik, Damian Kasperczyk, Optymalizacja procesu biodegradacji mieszaniny lotnych związków organicznych w kompaktowym bioreaktorze trójfazowym (KBT), X Seminarium Naukowe „Aktualne Problemy Chemii Analitycznej”, Katowice, 2016.

4) **Paulina Dybał**, Andrzej Bąk, Violetta Kozik, Damian Kasperczyk, Biologiczne oczyszczanie gazów odlotowych z mieszaniny lotnych związków organicznych (LZO) w kompaktowym bioreaktorze trójfazowym (KBT), V Ogólnopolska Konferencja Pomiędzy Naukami Zjazd Fizyków i Chemików, Chorzów, 2016.

5) **Paulina Dybał**, Andrzej Bąk, Violetta Kozik, Sławomir Kuś, Biodegradacja mieszaniny lotnych związków organicznych (LZO) w kompaktowym bioreaktorze trójfazowym (KBT), Aktualne problemy ochrony środowiska, Katowice, 2017.

Współautor plakatów prezentowanych na konferencjach krajowych oraz międzynarodowych:

- 1) Agnieszka Jędrzejowska, **Paulina Dybał**, Krystyna Jarzembek, Violetta Kozik, Andrzej Bąk, Marek Matussek, Marcin Rojkiewicz, Separation aminoacid methyl ester hydrochlorides sample, The 36th Symposium "Chromatographic methods of investigating the organic compounds", Szczyrk, 2013.
- 2) A. Jędrzejowska , **P. Dybał**, V. Kozik, M. Matussek, K. Jarzembek, A. Bąk, P. Kuś, Synthesis of thioterephthalamides obtained from methyl esters of chosen aminoacids and thioterephthaloyl chloride, The 37th Symposium "Chromatographic methods of investigating the organic compounds", Szczyrk, 2014.
- 3) A. Jędrzejowska, **P. Dybał**, V. Kozik, M. Matuszek, K. Jarzembek, A. Bąk, P. Kuś, Synthesis of new tioterephthalamides, Chemistry towards biology, Katowice, 2014.
- 4) Violetta Kozik, Andrzej Bąk, Katarzyna Pytlakowska, Kinga Pala, Agnieszka Jędrzejowska, **Paulina Dybał**, Właściwości antyoksydacyjne soków z granatu, IX Seminarium Naukowe – Aktualne problemy w chemii analitycznej, Katowice, 2015.
- 5) V. Kozik, A. Bąk, K. Jarzembek, M. Rotkiewicz, A. Jędrzejowska, **P. Dybał**, K. Pytlakowska, J. Polak, M. Bartoszek, S. Oślizłok, M. Przybyszewska, A. Stasiuka, N. Niestrój, A. Kurpanik, K. Nowosińska, Investigation of antioxidant activity of pomegranate juices by means of electron paramagnetic resonance (EPR) spectroscopy and UV-VIS spectrophotometry, The 38th Symposium "Chromatographic methods of investigating the organic compounds", Szczyrk, 2015.
- 6) A. Bak, V. Kozik, **P. Dybal**, Molecular lipophilicity profile in drug discovery, 8th Conference Chemistry towards Biology, Brno, 2016.

7) V. Kozik, A. Bak, K. Jarzembek, **P. Dybał**, D. Pentak, B. Hachula, M. Rojkiewicz, A. Świetlicka, D. Bożek, J. Kozłowska, P. Kus, Lipophilicity of selected terephthalamides, The 40th Symposium "Chromatographic methods of investigating the organic compounds", Szczyrk, 2017.

8) V. Kozik, A. Bak, K. Jarzembek, **P. Dybał**, A. Nobis, J. Klecki, D. Pentak, K. Sikora, K. Hasnik, Determination of selected Pollutants in fuel samples, The 40th Symposium "Chromatographic methods of investigating the organic compounds", Szczyrk, 2017.

9) V. Kozik, Bak A., Rojkiewicz M., **P. Dybał**, M. Dolowy, D. Pentak, B. Hachula, K. Sieron, J. Jampilek, Potential promoters for absorption of active substances, 46th EuroCongres on Drug Synthesis and Analysis, Conference on the 65th anniversary of faculty of pharmacy, Bratysława, 2017.

10) A. Świetlicka, J. Kozłowska, D. Bożek, P. Małecki, M. Osoba, **P. Dybał**, V Kozik, A. Bąk, S. Kuś, „Profil korozyjny stali AISI304L w wybranym rozpuszczalniku aprotonowym”, XII Seminarium Naukowe "Aktualne Problemy Chemii Analitycznej, Katowice, 2018.

11) A. Świetlicka, D. Bożek, J. Kozłowska, K. Jarzembek, **P. Dybał**, V. Kozik, M. Rojkiewicz, J. Jampilek, A. Bak, In silico estimation of basic activity-relevant parameters in rational drug design, The 41th Symposium "Chromatographic methods of investigating the organic compounds", Szczyrk, 2018.

Członek komitetu pomocniczego konferencji naukowych:

V Ogólnopolska Konferencja Naukowa „Pomiędzy Naukami – Zjazd Fizyków i Chemików”, Chorzów, 16.09.2016r.

Członek komitetu organizacyjnego konferencji naukowych:

VI Ogólnopolska Konferencja Naukowa „Pomiędzy Naukami”, Chorzów, 15.09.2017r.

VII Ogólnopolska Konferencja Naukowa „Pomiędzy Naukami, Chorzów, 14.09.2018r.

Appendix A

W celu wizualizacji i interpretacji otrzymanych danych eksperymentalnych zaimplementowano 2 skrypty programowe w środowisku MATLAB do pobierania oraz analizy danych z pliku tekstowego.

```
function [cmi,dynb,pitfact,pv]=corrosiondataextract(pwd,filename);
%INPUT:
% Extract data from corrosion file
% pwd - current working directory
% filename - file name
%OUTPUT:
% cmi - CMI value
% dynb - dynamic B value
% pitfact - pitting factor (localised corrosion)
% pv - PV value
cmi=[];
dynb=[];
pitfact=[];
pv=[];
path(path,pwd);
disp(['Data filename: ', filename]);

fid=fopen(filename);

frewind(fid);
for line=1:12;
    fgetl(fid);
end;

frewind(fid);
tline = fgetl(fid);
while ischar(tline)
    tline = fgetl(fid);

    cmidx=findstr(tline,'- CMI -');
    if cmidx
        tline=tline(cmidx+8:end-1);
        if ~isempty(tline)
            cminum=str2double(tline);
        end
        cmi=[cmi;cminum];
    end
end
```

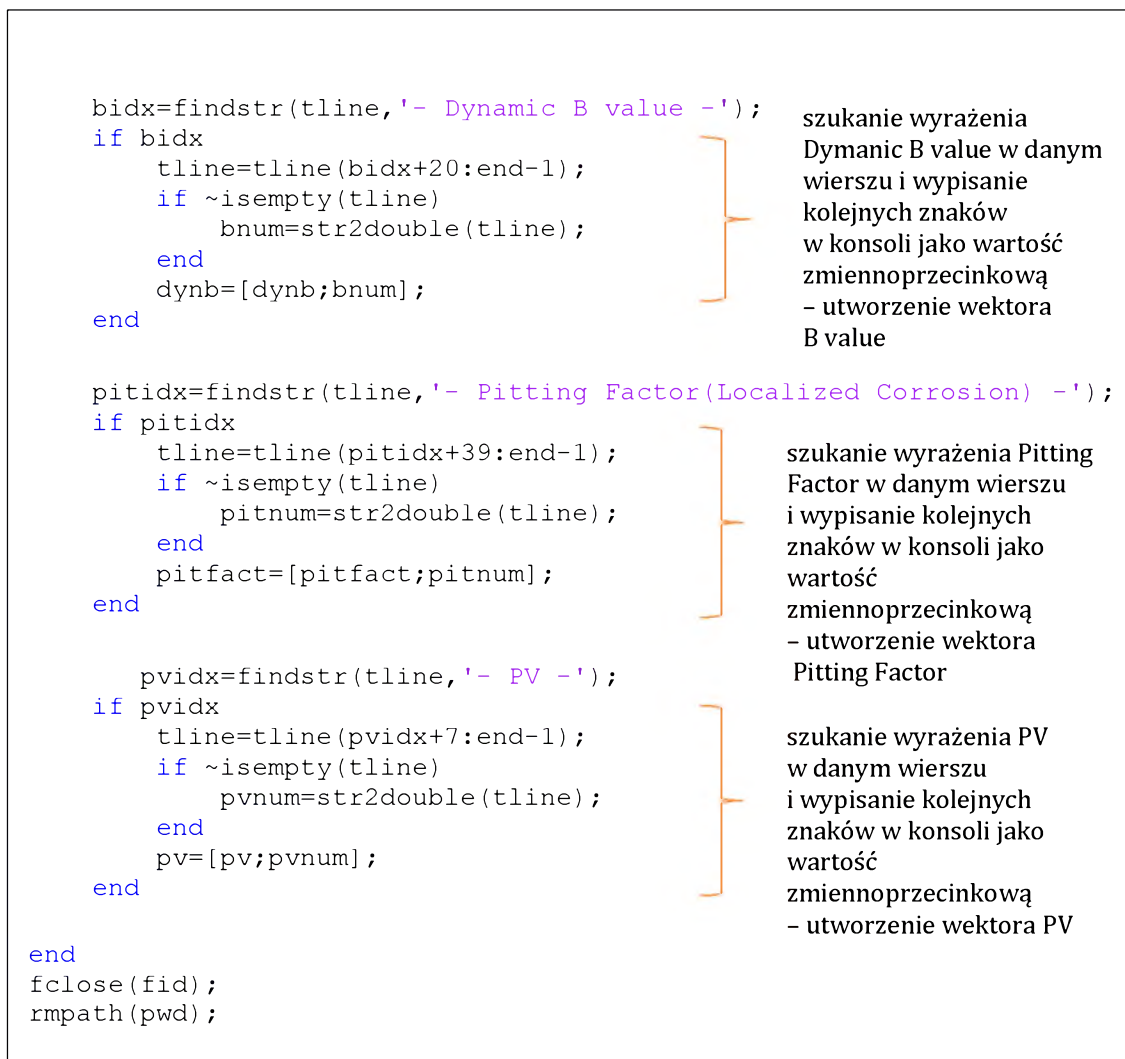
dane wyjściowe
zwracane przez
program

← otwieranie zadanego
pliku tekstowego

pobieranie i usuwanie
pierwszych 12 wierszy
tekstu

pętla sprawdzająca
wszystkie wiersze w pliku,
trwa dopóki zmienna tline
zwracana jest jako typ char

wyszukiwanie wyrażenia CMI
w danym wierszu i wypisanie
znaków w konsoli jako wartość
zmiennoprzecinkową –
utworzenie wektora CMI



Rysunek 9. Schemat funkcji służącej do ekstrakcji danych z pliku tekstowego.

Wywołanie skryptu w postaci:

`[cmi,dynb,pitfact,pv]=corrosiondataextract(pwd,'sulfolan_95.txt')` generuje 4 macierze danych: `cmi`, `dynb`, `pitfact` i `pv`. W celu wizualizacji danych użyto funkcji wewnętrznej MATLAB → `plot`. Aby przekonwertować dane czasu eksperymentu z minutowego na godzinowy, napisany został krótki program opierający się na transformacji macierzy danych. Efektem wywołania funkcji jest wykres danych otrzymanych za pomocą poprzedniego programu w funkcji czasu (w formacie godzinowym). Danymi wejściowymi X są dane wyjściowe otrzymane w programie `corrosiondataextract`: `cmi`, `dynb`, `pv` i `pitfact`.

```
function [X2]=transform(X);
X2=[];
[m,n]=size(X);
A=[1:1:m]./60;
B=[X(:,1)];
X2=[A' B];
plot(A',B);
```

Rysunek 10. Schemat konwersji jednostki czasu z minutowej na godzinową.

W celu obliczenia wartości średnich dla danych z każdej godziny trwania eksperymentu, zaimplementowano algorytm kubełkowania (binning) w programie `binbox.m(boxwidth = 60, X – dane wyjściowe z programu corrosiondataextract)`.

```
function [xmean,xstd,xmedian]=binbox(X,boxwidth);
% create bin box
%INPUT:
% X - data matrix
% boxwidth - box width
%OUTPUT:
% xmean - vector of box mean
% xstd - vector of box standard deviation
% xmedian - vector of box median
[m n]=size(X);
disp(['Data size: rows: ', num2str(m), ' columns: ', num2str(n)]);
disp(['Box width: ', num2str(boxwidth)]);
xmean=[];
xstd=[];
xmedian=[];
while (m>=boxwidth)
    x=X([1:boxwidth],:);
    X([1:boxwidth],:)=[];
    [m n]=size(X);
    meanx=mean(x);
    stdx=std(x);
    medianx=median(x);
    xmean=[xmean;meanx];
    xstd=[xstd;stdx];
    xmedian=[xmedian;medianx];
end;
if m
    meanx=mean(X);
    stdx=std(X);
    medianx=median(X);
    xmean=[xmean;meanx];
    xstd=[xstd;stdx];
    xmedian=[xmedian;medianx];
end;
```

wymiary macierzy X

dane wyjściowe

pętla sprawdzająca czy m jest większe od zadanego boxwidth - jeśli tak, tworzona jest macierz x o zadanych wymiarach, usuwana następnie z macierzy X - dla wartości macierzy x liczona jest średnia, odchylenie

gdy m osiągnie wartość mniejszą od zadanego boxwidth, średnia, odchylenie i mediana zostaną policzone w sposób standardowy

Rysunek 11. Schemat funkcji służącej do obliczania średniej godzinowej z danych, odchylenia standardowego oraz mediany.

Appendix B

Publikacje w czasopismach posiadających współczynnik wpływu (impact factor; IF)

1) Andrzej Bak, Violetta Kozik, **Paulina Dybał**, Sławomir Sulowicz, Damian Kasperczyk, Sławomir Kus, Krzysztof Barbusinski, Abatement Robustness of Volatile Organic Compounds Using Compact Trickle-Bed Bioreactor: Biotreatment Of Styrene, Ethanol And Dimethyl Sulfide Mixture In Contaminated Airstream, *International Biodeterioration & Biodegradation*, *119*, **2017**, 316 – 328, **IF= 3,562; MNiSW=30.**

2) Andrzej Bak, Violetta Kozik, **Paulina Dybał**, Sławomir Kus, Aleksandra Swietlicka, Josef Jampilek, Sulfolane: Magic Extractor or Bad Actor? Pilot-Scale Study on Solvent Corrosion Potential, *Sustainability*, *10*, **2018**, 3677 – 3698, **IF =2,075; MNiSW=20.**

3) Andrzej Bak, Bożena Łosiewicz, Violetta Kozik, Julian Kubisztal, **Paulina Dybał**, Aleksandra Swietlicka, Krzysztof Barbusinski, Sławomir Kus, Natalia Howaniec, Josef Jampilek, Real-Time Corrosion Monitoring of AISI 1010 Carbon Steel with Metal Surface Mapping in Sulfolane, *Materials*, *12*, **2019**, 3276 – 3298, **IF= 3,057; MNiSW = 140.**



4) Julian Kubisztal, Bożena Łosiewicz, **Paulina Dybał**, Violetta Kozik, Andrzej Bąk, Water-Induced Corrosion Damage of Carbon Steel in Sulfolane, *Energies*, *13*, **2020**, 4580-4594, **IF = 3,06; MNiSW = 140.**

5) Julian Kubisztal, Bożena Łosiewicz, **Paulina Dybał**, Violetta Kozik, Andrzej Bąk, Temperature-Related Corrosion Resistance of AISI 1010 Carbon Steel in Sulfolane, *Materials*, *13*, **2020**, 2563-2576, **IF= 3,057; MNiSW = 140.**

6) Danuta Pentak, Violetta Kozik, Andrzej Bak, **Paulina Dybał**, Aleksander Sochanik, Josef Jampilek, Methotrexate and Cytarabine—Loaded Nanocarriers for Multidrug Cancer Therapy. Spectroscopic Study, *Molecules*, *21*, **2016**, 1689 – 1701, **IF= 2,861; MNiSW=30.**

Review

Sulfolane: Magic Extractor or Bad Actor? Pilot-Scale Study on Solvent Corrosion Potential

Andrzej Bak ^{1,*}, Violetta Kozik ¹, Paulina Dybal ¹, Slawomir Kus ², Aleksandra Swietlicka ¹ and Josef Jampilek ^{3,*}

¹ Department of Synthesis Chemistry, Faculty of Mathematics, Physics and Chemistry, University of Silesia, Szkolna 9, 40007 Katowice, Poland; violetta.kozik@us.edu.com (V.K.); paulinadybal@tlen.pl (P.D.); aleksandraswietlicka94@gmail.com (A.S.)

² Honeywell Process Solutions, 11201 Greens Crossing Blvd, Suite 700 Houston, TX 77067, USA; Slawomir.Kus@honeywell.com

³ Department of Pharmaceutical Chemistry, Faculty of Pharmacy, Comenius University, Odbojarov 10, 83232 Bratislava, Slovakia

* Correspondence: andrzej.bak@us.edu.pl (A.B.); josef.jampilek@gmail.com (J.J.); Tel.: +48-32-359-1197 (A.B.)

Received: 17 September 2018; Accepted: 11 October 2018; Published: 14 October 2018



Abstract: The sulfur-containing derivatives and their metabolites, regarded as ‘old devils of green’ chemistry, constitute a relevant class of air/water/soil contaminants in over-polluted world. In fact, some industrially-engineered solvents have become environmentally unfavorable. An attractive alternative to commonly used industrial liquids is sulfolane (C₄H₈SO₂), an anthropogenic medium. The main objective of this paper is the comprehensive review focusing mainly on the state-of-the-art aspects of the sulfolane synthesis, application of sulfolane as an extractive solvent due to its ‘unique’ physicochemical properties as well as the potential of sulfolane to cause equipment corrosion and subsequent spills. The potential risk for groundwater contamination, danger for human health and ways of sulfolane biodegradation were briefly reviewed as well. Interestingly, the analysis performed on data stored in the Reaxys database revealed an alternating tendency of waxing and waning interest in sulfolane during the space of the last fifty years. Moreover, the primary goal of the presented case study was to verify applicability of industrial, multi-electrochemical technique for reliable detection of corrosion in low conductive process fluids. Several aspects of corrosion measurement including the impact of process parameters (temperature) and impurities (oxygen and chlorides) on stainless steel corrosion in pure sulfolane were investigated briefly.

Keywords: sulfolane; aprotic solvent; liquid extraction; biodegradation; on-line corrosion monitoring; electrochemical techniques

1. Introduction

Pollutants emitted from certain solids or liquids originate from anthropogenic activity or from the biogenic emissions of certain reactive hydrocarbon derivatives formed as chemical (by-)products of natural transformations [1]. The odor-causing mixtures of sulfur-containing derivatives and their metabolites constitute a main class of irritant and toxic contaminants with increasingly detrimental impact on human health in the long-term exposure, being also classified as a potential mutagenic and carcinogenic risk factors [2,3]. A diverse ‘suite’ of environmental contaminants, potentially resistant to degradation, were designed and engineered for industrially-specific purposes becoming problematic, when released into the Nature since *recalcitrance correlates to persistence* [4]. On the other hand, natural gases also contain ‘sour’ impurities such as hydrogen sulfide (H₂S) or carbon dioxide (CO₂), the removal of which is technologically and/or economically relevant to ‘soften’ the

natural/industrial (off)gases [5,6]. Consequently, the eradication of sulfur-containing compounds (e.g., H_2S , COS, mercaptans, organic sulfides) from unprocessed natural gases can be performed in the liquid-liquid extraction process, where industrial solvents are used in a ‘closed’ loop, recovered and regenerated *on-site*, that theoretically prevent extractor disposal [7,8]. In this context questions about the ‘green’ solvents and manufacturing procedures used in the liquid-liquid extraction are looked upon favourably.

In fact, a range of solvents can be employed in the extraction process used in oil refining including (di/tri/tetra) ethylene glycol (D/T/TT/EG), diglycol amine (DGA), *n*-methyl pyrrolidone (NMP), dimethylsulphoxide (DMSO), dimethylformamide (DMF), morpholine and carbonate derivatives. An attractive alternative to commonly used industrial extractive liquids is sulfolane, an anthropogenic organosulfur medium regarded as a *versatile dipolar aprotic solvent* [9,10]. Sulfolane ($\text{C}_4\text{H}_8\text{SO}_2$) is the generic name for hydrogenated sulfones of butadiene [11]. In the present review we mainly focus on the sulfolane synthesis, application of sulfolane as an extractive solvent due to its ‘unique’ physicochemical properties as well as on the potential of sulfolane to cause equipment corrosion and subsequent spills. The possible risk for groundwater contamination, danger for human health and ways of sulfolane biodegradation are reviewed briefly as well. Interestingly, the analysis performed on data stored in the Reaxys database revealed an alternating tendency of waxing and waning interest in sulfolane during the space of the last fifty years. Roughly speaking, the revealed ‘wavy’ trends in sulfolane interests provide an illustration of the partial correlations with oil prices. Moreover, the primary goal of the presented case study was to verify applicability of industrial, multi-electrochemical technique for reliable detection of corrosion in low conductive process (sulfolane-based) fluids. Several aspects of corrosion measurement of general and localized corrosion modes were investigated briefly, since corrosion control and monitoring in sulfolane units does not find prominent presence in published literature. Incipient attempts to quantify impact of process parameters (temperature) and impurities (oxygen and chlorides) on stainless steel (UNS S304033) corrosion in pure sulfolane provided reasonably meaningful data and are detailed elsewhere in this paper. For the purpose of the proposed investigations a dedicated testing vessel was designed and constructed. It should be emphasized that there is a clear absence of detailed and quantitative evaluation of individual sulfolane impurities (like water, chlorides, etc.), their limits and interactions on corrosion rate of carbon and alloyed steels; therefore more detailed control of experiments, a wider range of solution conditions, a wider range of temperatures, and with this the corresponding surface analysis of the electrodes must be performed in the future.

2. Beware of Sulfolane

Formally, sulfolane is a cyclic sulfone, containing a four-membered carbon ring and sulfonyl functional group (R_2SO_2) with a sulfur atom double-bonded to two oxygen atoms with a quite large dipole moment ($\mu = 4.7$ debye), dielectric constant ($\epsilon_v = 43.4$) and low vapor pressure [12,13]. The structure of sulfolane with its zwitterionic and ditterionic resonance structures is illustrated in Figure 1.

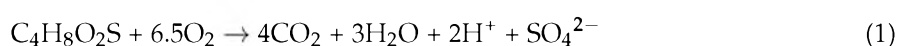


Figure 1. Cont.

corrosion of steel can be quite rapid, causing severe damage to industrial installations. Decomposition of sulfolane may be further enhanced by presence of water, used commonly as a sulfolane diluent, as well as by presence of oxygen and/or chlorides, respectively. Some general correlations between oxygen and chloride concentration leading to sulfolane corrosivity are known and described, e.g., oxygen above 0.5% and water above 3% accelerate sulfolane degradation and production of acidic corrodents [25]. However, sulfolane-corrosion knowledge is still lacking detailed and quantitative evaluation of individual impurities, their limits and interactions on corrosion rate of carbon and alloyed steels.

Is it important to monitor the fate of sulfolane in the environment and the primary potential routes of human exposure to this solvent? The answer to above question is positive, because sulfolane poses a potential risk for contamination of surface and groundwater, domestic wells around sour gas plants and off-site migration—the transfer of contaminant mass between the liquid and solid phases was noticed [22]. Sulfolane has been detected in groundwater in several regions nearby industrial areas, therefore some assessment of the potential hazard for human beings were undertaken with toxicity benchmarks specification including several genotoxicity studies, acute toxicity studies in multiple species via multiple routes of exposure or a chronic oral toxicity analysis as well [19]. In fact, animal data suggest that reproductive and developmental toxicity is only likely to occur at concentrations much higher than those, that elicit other milder adverse effects. Sulfolane is known to be acutely toxic at doses over 200 mg/kg in lab rats and guinea pigs [12]. Luckily, *sulfolane is not likely to be mutagenic, clastogenic or carcinogenic, or pose reproductive or developmental health risks except perhaps at very high exposure concentrations* [19].

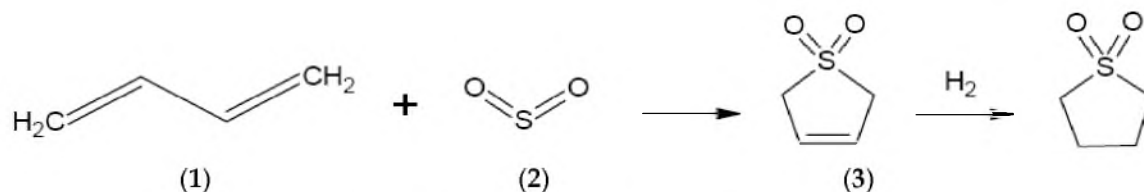
Generally, two procedures of removing sulfolane-containing contaminants from industrial/environmental areas can be distinguished based on the nature of applied transformations: physical (filtration) and chemical (oxidation). The first technique comprises transfer and/or concentration of pollutants in a liquid phase onto solid phase (activated carbon adsorption), whereas the second one is related to the destruction/decomposition of molecules by thermal/catalytic oxidation, flaring or degradation by microorganism community to harmless (by-)products [26]. The complete oxidation of sulfolane can be described as follows:



Exploiting the metabolic capabilities of microorganisms naturally occurring in areas of contamination, using techniques such as monitored natural attenuation or biostimulation, may be a way to remediate sulfolane-contaminated aquifers according to ‘clean at the end of pipe’ paradigm [4]. Biodegradation of sulfolane using microbes residing in an activated sludge system, in wastewater treatment or in laboratory microcosm using contaminated aquifer sediments was evaluated under aerobic and anaerobic conditions, respectively. It turned out that sulfolane-contaminated environmental samples are pretty easily biodegradable in nutrient-enriched aerobic microcosms [27,28].

2.1. Synthesis and Manufacturing

Sulfolane is a non-reactive, water-soluble dipolar aprotic industrial solvent that was first engineered and patented by Shell Oil Company in the early 1940s [10]. The original process of sulfolane synthesis is based on the hydrogenation of 3-sulfolene (3) obtained as a product of sulfur dioxide (2) and butadiene (1) reaction (Scheme 1).



Scheme 1. Industrial process of sulfolane synthesis.

We illustrated some selected examples of sulfolane synthesis as well. In 1982 the synthesis of sulfolane was proposed with 1,4-dihalogenobutane as the starting reagent and sulfoxide as the intermediate [29]. A few years later, the silica-supported titanium/tartaric acid catalysts were used in the sulfide→sulfoxide oxidation [30]. In fact, several titanium derivatives supported on silica or molecular sieves suspended in a solution containing hydrogen peroxide (H_2O_2) led to high yields of the selective oxidation of sulfides to sulfoxides. Due to the significance of sulfoxides as intermediates in organic synthesis, the selective sulfide→sulfoxide oxidation has been a challenging issue; therefore a large number of supported reagents (hydrogen peroxide, chromic acid, nitric acid, ozone, manganese dioxide, peracids) was tested revealing some process drawbacks such as extended reaction time or formation of toxic and irritant intermediates [31]. In 1999 the use of urea-hydrogen peroxide (UHP) adduct under solvent-free conditions was proposed in response to the need for mild and selective/efficient methods for conversion of sulfide to the corresponding sulfoxides or sulfone [32]. Highly chemoselective and non-aqueous procedure of sulfides→sulfones oxidation with magnesium monoperoxyphthalate (MMPP) on hydrated silica gel support in methylene chloride solvent was demonstrated by Ali et al. [33]. The employment of magnesium reagent resulted in a simple and environmentally friendly procedure with high yields. Similarly, the excellent yield ($\geq 94\%$) and selectivity ($>95\%$) of sulfides→sulfoxides oxidation was reached using tetra-(tetraalkylammonium)octamolybdate catalysts with 30% aqueous hydrogen peroxide as oxidant in high ratio of substrate to catalyst (10000:1) [34]. Following the principles of ‘green chemistry’ a new environmentally friendly method for the sulfide oxidation at the ambient temperature by $\text{H}_2\text{O}_2/\text{H}_2\text{O}$ (oxidant/solvent) mixture was documented with high yields and non-toxicity of the corresponding (by-)products [35]. In 2017 an eco-friendly and catalyst-free method for oxidation of sulfides to sulfones, using Oxone (a stable 2:1:1 ternary composite of KHSO_5 , K_2SO_4 and KHSO_4) was provided by Kupwade et al. [36]. The previously available protocols in the chemoselective sulfides→sulfoxides oxidation by Oxone suffered from the drawbacks of thermal activation; therefore the energy-efficient combination of Oxone-KBr was proposed as an oxidant. Moreover, the chromatography-free and scalable procedure for the transformation of sulfides to sulfones with an unprecedented catalyst-oxidant combination (diethylamine-Oxone) was provided as well.

It should be emphasized that recyclable pollution-free catalysts reused in the mild reaction conditions with halogen-free solvents and ‘green’ oxidants provide a benign alternative to environmentally unfavorable (by-)products formed in the other reactions. The detailed description of all available methods for sulfolane synthesis is beyond the scope of this paper, but can be found elsewhere [35].

Is sulfolane still an eye-catching compound for the scientific community? In fact, we found some highly interesting regularity while mining the commercially available Reaxys database [37]. Interestingly, the analysis performed on data stored in the Reaxys database revealed an alternating tendency of waxing and waning interest in sulfolane during the space of the last fifty years as illustrated in Figure 2. Extensive database screening was performed to identify 1644 hits, where word ‘sulfolane’ was queried in the title or abstract of the paper published during last five decades (from 1969 to 2018). Most of them describe sulfolane physicochemical properties (704), its chemical transformations (462), physicochemical analysis methods (450) or quantum chemical calculation procedures (33), respectively. More detailed analysis revealed, that many papers referred to solubilizers (320), ionic liquids (168),

viscosity (140), solubility (106), organic solvents (100), solvent extraction (91), oxidation reaction (72), catalysts (72), separation methods (70), chemical stability (52), aprotic solvents (37), polar solvents (35), chemical engineering (35), solvent mixtures (28), toxicity (19), biodegradation (19), petroleum (18), liquid-liquid equilibrium (18), corrosion (9), etc. Furthermore, 189 patents and patent applications that relate to the synthesis of sulfolane, its purification and use as a solvent or extractor, are mostly owned by Philips Petroleum Company (24), Lloyd (15), Berg (15) and Mobil Oil Corporation (10), respectively.

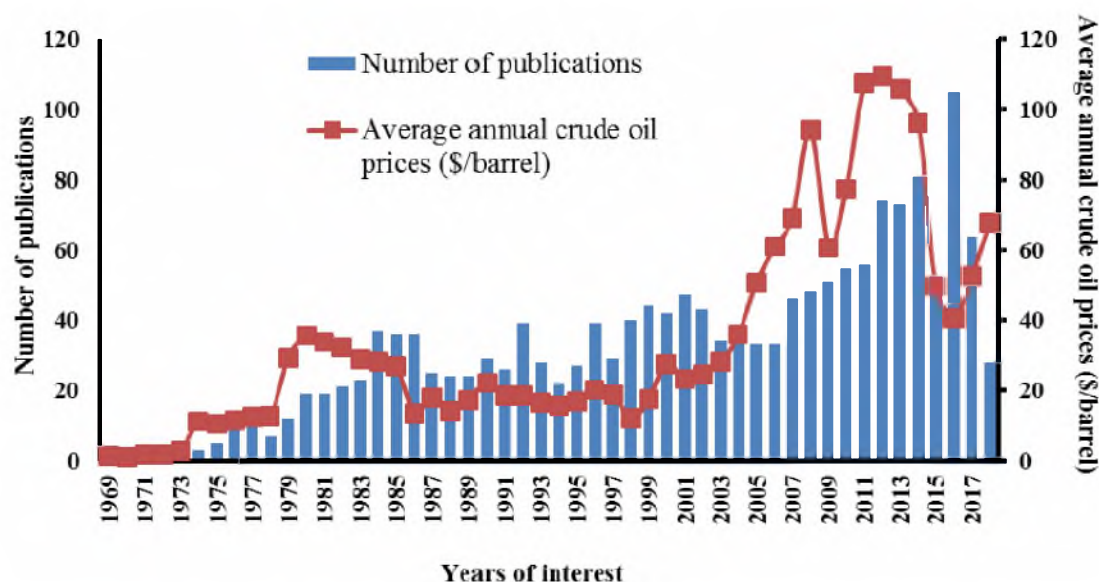


Figure 2. Trends in the average annual crude oil prices and interests in sulfolane during the space of last fifty years. Plot of the number of papers, where sulfolane was searched in paper title or abstract and average annual oil prices (\$/barrel) based on Reaxys and OPEC data [37,38].

A natural question appears, what actually triggers an increasing interests in sulfolane that fades after some years? Surprisingly, the waves of interest superpose on the fluctuations in average annual crude oil prices (\$/barrel) provided by the Organization of the Petroleum Exporting Countries (OPEC) [37,38]. Generally, the constant growth in number of publications related to sulfolane is observed throughout the years with a peak reached in 2016. Roughly speaking, the revealed ‘wavy’ trends in sulfolane interests provide an illustration of the partial correlations with oil prices as shown in Figure 2. In the period of the relative oil prices stability (1987–1999) the amount of sulfolane-related papers was more or less constant, while the growth of the oil prices induced noticeable increase of the scientific activity, as observed between 1973 and 1985 or in a new millennium as well. Obviously, sulfolane is used in the aromatic extraction in the oil industry, where price per barrel put pressure on the economy of the refining processes.

Briefly, in the aromatic extraction process sulfolane is initially mixed with the petroleum feedstock to dissolve aromatics in the extractor column. A subsequent stripper column removes any remaining non-aromatics from the aromatic-laden sulfolane. Then, the sulfolane/aromatics mixture is fed through a recovery column, where aromatics are vaporized and captured. Sulfolane is recycled for reuse. A simplified flow diagram of this process with a typical extractor-stripper-regenerator configuration is shown in Figure 3.

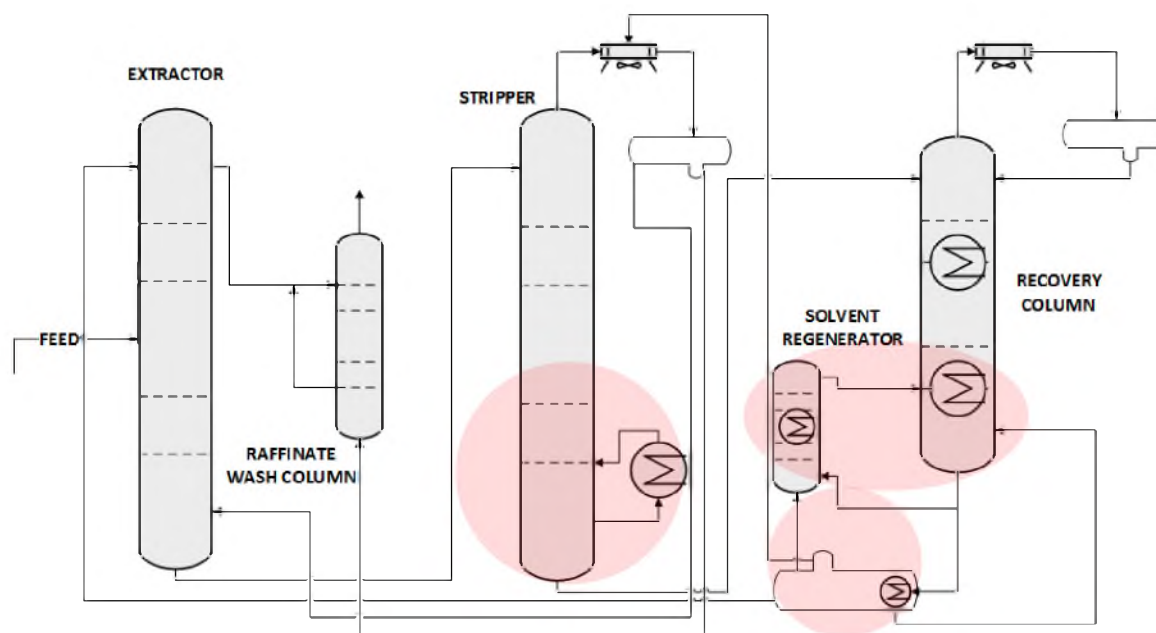


Figure 3. Sulfolane extraction process with areas of high corrosion potential [25].

Sulfolane is vital in the processing technology offered by Shell for the (pre)treatment of natural gases. Combination of sulfolane (40–60%) with alkanolamines (30–45% of diisopropanolamine (DIPA) or 30–45% of methyl diethanolamine (MDEA)) and water (5–15%) is used as a physical solvent in the Sulfinol[®] gas sweetening process to remove toxic levels of sour gases (e.g., H₂S, CO₂) from raw natural gas condensate [39]. The Sulfinol[®] process is a liquid–liquid extraction, blending liquid gas feed into liquid solvent feed to dissolve the sulfur compounds of interest, where sulfolane flows counter-current to the flow of the feed stream in the extractor column. Sulfur-containing compounds are separated from the solvent by heating, subsequently condensed and recovered. Sulfolane is regenerated to remove impurities and recycled for repeated usage.

2.2. Physicochemical Properties

Dichotomic (lipo/hydro-philic) nature of sulfolane, directly related to its chemical structure where the five-membered ring allows the sulfonyl moiety to be exposed at the interface (see Figure 1a), makes it broadly used industrially, due to its advantageous combination of physicochemical properties [13]. In fact, a strong solvation of cations by the oxygen atoms in the sulfone group, possibly increases nucleophilicity of the corresponding, less solvated anions. As a dipolar aprotic substance, sulfolane is completely miscible with a wide range of different liquids, e.g., water, acetone, glycerol, toluene and other aromatic solvents, but it does not dissolve in alkanes. Sulfolane, in its pure form, is almost odorless, colorless and weakly to moderately basic; it forms a globular molecule with a specific gravity of 1.26 g/cm³ and a high Hildebrand solubility parameter ($\delta = 27.2 \text{ [MPa]}^{1/2}$) which translates into high solvency power for reactions containing polarizable intermediates [20]. Basically, sulfolane is thermally stable, therefore it is the solvent of choice for different acid-catalyzed reactions at elevated temperatures, but at 220 °C, it decomposes slowly with the formation of sulfur dioxide and a polymeric material [11]. With its high stability against strong acids and bases, sulfolane can operate within a wide range of reaction types/conditions including formation of various fluoroaromatic compounds, oxidations, nitrations, rearrangements, phosphonylations and condensation reactions, respectively. Some of its other more important physicochemical properties are provided in Table 1.

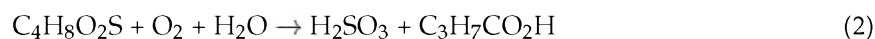
Table 1. Chemical and physical properties of sulfolane.

| Property | Value | Units | Reference |
|--|---|---|-----------|
| Molecular formula | C ₄ H ₈ SO ₂ | - | [40] |
| Molecular weight | 120.17 | g × cm ⁻¹ | [41] |
| Freezing point | 27 | °C | [27] |
| Melting point | 28.5 | °C | [40] |
| Flashpoint | 165–178 | °C | [40] |
| Autoignition point | 528 | °C | [27] |
| Decomposition (at pressure 99.3 kPa) | 283 | °C | [42] |
| Density at 15 °C | 1.276 | g × cm ⁻¹ | [40] |
| Viscosity at 30 °C | 0.0987 | P | [43] |
| Vapour pressure | | | |
| 27.6 °C | 0.0062 | mm Hg | [42] |
| 200 °C | 85.23 | mm Hg | [44] |
| n-Octanol-water partition coefficient (K _{ow}) | −0.77 | log | [42] |
| Henry's law constant | 4.6 × 10 ^{−10} | atm × m ^{−3} × mol ^{−1} | [42] |
| Solubility in water | | | |
| 25 °C | 379, miscible | g × L ^{−1} | [45] |
| 30 °C | miscible | g × L ^{−1} | [46] |
| Sorption by aquifer material | <1 | L × kg ^{−1} | [47] |
| Hildebrand solubility parameter | 27.2 | MPa ^{1/2} | [9] |
| PK _a | 12.9 | −logK | [48] |
| Heat capacity | | | |
| 30 °C | 181.5 | J × mol ^{−1} × K ^{−1} | [49] |
| 80 °C | 197.8 | J × mol ^{−1} × K ^{−1} | [49] |
| Dielectric constant | 43.3 | - | [38] |
| Refractive index | | | |
| 30 °C | 1.47 | - | [50] |
| Dipole moment (in benzene) | 4.69 | D | [50] |
| Dermal permeability coefficient (K _p) | 0.2 | mg × hour ^{−1} | [9] |

Owning to its combination of chemical and/or physical properties, sulfolane has been employed in a variety of new applications as an extraction distillation solvent, polymer solvent, polymer plasticizer, polymerization solvent as well as in the electronic/electrical applications.

2.3. Sulfolane-Induced Corrosion

The liquid-liquid extraction of benzene/toluene/xylenes (BTX) from naphtha and gasoline fractions using sulfolane is usually achieved at temperatures in the range of 180–200 °C in a typical, extractor-stripper-regenerator configuration (see Figure 3). Under standard operating conditions pure sulfolane is considered to be a stable compound (decomposition rate is 0.009%/h) [11] and non-aggressive towards carbon/stainless steel, but at temperatures about 200 °C process of sulfolane decomposition spikes, followed by generation of SO₂ and formation of corrosive H₂SO₃ according to the generic Equation (2).



As a matter of fact, sulfolane should be stored under a nitrogen blanket and out of contact with oxygen and strong oxidizing agents such as chlorates, nitrates and peroxides, that can cause degradation. The presence of impurities such as oxygen and/or chlorides or water can accelerate sulfolane 'breakdown' process as well. In fact, some general correlations between oxygen/chloride and water concentrations are described, leading to enhanced sulfolane corrosivity, that causes noticeable issues of the refining installation as illustrated schematically in Figure 3. Moreover, oxygen-degraded sulfolane has a lower pH with lower extractive power, a higher acid number and a darker color compared to pure sulfolane as shown in Figure 4.



Figure 4. Samples of sulfolane, from the left: pure sulfolane, sulfolane after the experiment at 95 °C (details in the experimental section) with the addition of 2%, 4% and 6% vol. water, respectively.

Chlorides react with organic acidic molecules and possibly sulfolane itself to create precipitates. Unfortunately, there is a ‘gap’ in the detailed and quantitative evaluation of individual impurities, their limits and interactions on corrosion rate of carbon and alloyed steels [25]. Electrochemical corrosion monitoring techniques such as Linear Polarization Resistance (LPR), Electrochemical Noise (ECN) or Harmonic Analysis are broadly recognized for their responsiveness and accuracy for specification of instantaneous corrosion rate; however, application field has been basically limited by the necessity for a conductive/aqueous process environment. This limitation stems from the fact, that electrochemical systems cannot provide reliable readings in media at conductance levels less than 10 $\mu\text{S}/\text{cm}$, due to significant impact of solution resistance on measured values of Polarization Resistance (PR). To overcome this limitation a noticeable progress in multi-technique electrochemical systems, involving low frequency impedance and harmonic distortion analysis, has been achieved. Corrosion control and monitoring in sulfolane units does not find prominent presence in published literature and what little is available focuses on indirect, qualitative assessments, e.g., color of process sulfolane, acid number or pH, rather than direct measurement of corrosion rates. Evidently, those qualitative approaches provide an approximately cumulative picture of sulfolane physicochemical quality, that does not necessarily assist in quantifying propensity for sulfolane corrosion in real systems.

Electrochemical techniques such as Linear Polarization Resistance (LPR)—capable for corrosion measurement in terms of minutes/hours may not work efficiently in a very low-conductive (3–10 $\mu\text{S}/\text{cm}$) environment of sulfolane-hydrocarbon mixture due to high IR-drop between electrodes. Other techniques, including electrochemical impedance spectroscopy (EIS) or Potentiodynamic/Galvanodynamic Polarization, are mostly suited for laboratory application and cannot be utilized for field operation. More functional space can be given to systems incorporating multi-electrochemical approach by combining low frequency impedance measurements (LFI), harmonic distortion analysis (HDA) and electrochemical noise (ECN), that may reduce, to a reasonable degree, the impact of IR-drop. With proper adjustment of electrode surface area and maintenance of close proximity between electrodes, it is possible to accurately measure corrosion rates, even at very low conductance levels (5 $\mu\text{S}/\text{cm}$ or less) [25]. The mechanism for detecting the result of corrosion is to monitor the equipment in contact with the solvent as described in the experimental (case study) section.

2.4. Biotransformation and Biodegradation

There is no routine environmental monitoring protocols and sufficient data available, that investigate the environmental fate including adsorption, (bio)transformation and excretion of sulfolane. In fact, sulfolane has been detected in contaminated groundwater samples and identified in the edible plant tissues, taken from nearby gardens surrounding industrial installations [12]. Unfortunately, very little information is accessible on the toxicity and possible irritancy of sulfolane. In general, this substance appeared to be completely free from skin irritating due to low skin penetration (skin permeability of only 0.2 $\text{mg}/(\text{m}^2/\text{h})$) and sensitizing properties with only very mild irritancy to the eyes [11]. Although the human health impact is unknown, toxicity effects were examined extensively in rats exposed to sulfolane [50], e.g., influence of sulfolane on behavioral and autonomic thermoregulation was studied in rats (and also in mice) [51]. Aerosolized sulfolane is known to be acutely toxic at higher doses (over 200 mg/kg) with convulsions, vomiting, leukopenia and

death in exposed guinea pigs, squirrel monkeys and dogs reported - none of these toxic effects were observed at exposures to lower concentrations ($20 \text{ mg} \times \text{m}^{-3}$) [52]. Moreover, sulfolane produces toxic signs indicative of central nervous system (CNS) stimulation or dose-dependent depression at acute concentrations in mammals [53,54]. Available values of lethal dose, at which 50% percentage of subjects will die (LD_{50}) for various animals species are summarized in Table 2.

Table 2. LD_{50} values for various species and route of administration.

| Property | Species | Administration Route | Dosage | Units | References |
|------------------|----------------------------|---------------------------|----------|--|------------|
| LD_{50} | Rats | oral | 1.7–2.7 | $\text{g} \times \text{kg}^{-1}$ (body weight) | [50] |
| | Mice | | 1.9–2.5 | | [55] |
| | Human | | no study | no study | |
| | Mice, rats and guinea pigs | subcutaneously injected | 0.6–1.5 | $\text{g} \times \text{kg}^{-1}$ (body) | [50] |
| | Rats | intraperitoneal injection | 1.6 | $\text{g} \times \text{kg}^{-1}$ | [56] |

The profound analysis of sulfolane toxicity is not the primary objective of this paper, but additional hazard data are presented in Supplementary Materials (Table S1).

In the last decades, the indirect impact of air/water/soil contamination on human health and the surrounding environment has been extensively scrutinized and is better understood now [3,57]. Traditionally, the industrial waste/sludge have been treated by physicochemical methods, which are costly, use lots of chemicals and generate waste products. On the other hand, the biopurification of the contaminated air/water/soil is gaining particular attention due to high cost-effectiveness (low investment and operating expenses), treatment efficiency and environmental acceptability. Microbiological methods are becoming attractive alternatives to the conventional physicochemical removal/cleaning procedures as they are based on the natural ability of microorganisms to degrade odorous/toxic contaminants from industrial/municipal airstreams and operate under mild conditions (at around ambient temperature and atmospheric pressure) [1,2]. In other words, organic contaminants can be attenuated by microbial degradation; however the rates of volatilization, diffusion and leaching are basically dependent on the sorption mechanisms (sorbate-sorbent interactions) of organic pollutants onto soil constituents [22]. In fact, these microbial ‘predators’ use the pollutants as nutritional source to draw energy and carbon for growth (biomass production) and to maintain biological activity under aerobic or anaerobic conditions, whereas other nutrients (minerals and trace elements) need to be supplied. In a broader sense, a single/mixed microbial population or consortium might be regarded as the biocatalysts in the degradation process, which continually evolve to meet the changes in pollutant feed and environmental conditions transforming pollutants into biomass and harmless (by-)products [7].

Since natural processes are not effective in sulfolane removal, several treatment methods have been suggested, including adsorption on biologically activated carbon [58] and aerobic or anaerobic microcosm procedures to assess the biological and abiotic sulfolane degradation potential in the contaminated ground water and sediment. The mixed population of microbes was used to bioremediate the sulfolane-containing wastewater from refinery under aerobic conditions [59]. The biodegradation potential of sulfolane by planktonic microbes residing in groundwater alone was examined as well [51]. Several important factors limiting sulfolane biodegradation in the contaminated subarctic aquifer substrate were scrutinized extensively, including the impact of the nutrient limitations (nitrate, sulphate or iron-reduced conditions) as well as the hydrocarbon co-contamination on the sulfolane-contaminated samples under the oxic and anoxic conditions, respectively. Obviously, oxygen was specified as an important biodegradation stimulator, since anaerobic conditions do not appear to support sulfolane bioremediation. Basically, in situ nutrient amendments (mineral or organic) and hydrocarbon co-contamination are likely to naturally control the biodegradation rate, especially at the bacterial incubation stage. In order to augment the biodegradation of sulfolane in soil, the addition of nitrogen and, to lesser extent phosphate, is valid as was suggested by Greene et al. [56–62].

Since there have been some studies reporting on the biodegradation of sulfolane in water, there is some knowledge 'gap' that hampers the proper understanding and assessment of the advanced oxidative processes (AOPs), employed in the treatment of sulfolane in an aqueous medium [12]. Almost four decades ago, the vacuum UV photolysis of sulfolane was proposed with SO₂, cyclobutane, 1-butene and ethylene as the reaction products [63]; however preliminary experiments on sulfolane degradation using H₂O₂/UV in the contaminated groundwaters were reported in 2005 [53]. The application of UV-based AOPs to treat sulfolane in an aqueous medium (synthetic water and 'real' sulfolane-containing groundwater) with suitable photoactive oxidants (H₂O₂/TiO₂/O₃) was reported recently, revealing a 'synergetic effect' observed in the combined (H₂O₂/O₃) photolysis [12]. Moreover, the effective method for mineralization of sulfolane-contaminated (ground)water by calcium peroxide (CaO₂) and calcium oxide (CaO) conjugated with ozone was proposed recently as well [23]. Hence, the laboratory-scale experimental program was prepared to test the sulfolane bioremediation rate and specify the suitable working conditions [54]. It was shown, that combination of high pH and CaO/CaO₂ system seems to enhance the sulfolane mineralization effectiveness. In fact, Fenton's catalyst with the mixture of nitrilotriacetic acid (NTA), Fe(III) and H₂O₂ was also successfully employed for sulfolane degradation in groundwater [26].

Removal of sulfur-based molecules from waste gases or groundwater is necessary for reasons of health, safety and also anti-corrosion protection due to corrosive potential of these compounds to mild steel or concrete during emission. Luckily, most odorous inorganic compounds are readily degraded in the desulfurization process by sulfur-oxidizing bacterial populations or microbial consortia [64].

3. Materials and Methods

Design and Operational Configuration of Laboratory Scale Apparature

The following corrosion study were performed by using multi-technique electrochemical monitoring system SmartCET[®] by Honeywell (Morris Plains, NJ, USA), that is based on a combination of Low Frequency Impedance (LFI), Harmonic Distortion Analysis (HDA) and Electrochemical Noise (ECN). The industrial, wired transmitter, model CET5500 was used in this study. It is a remotely controlled transmitter designed to conduct corrosion measurements and deliver results through combined analogue-digital communication utilizing 4–20 mA and HART (Highway Addressable Remote Transducer) system. The HART protocol enables two-way communication and transfer of information to and from the field device. The corrosion parameters were measured at 30 s cycles, recorded at 60 s intervals (average) and displayed on the computer in the form of real time graphs.

Chemically pure ($\geq 99\%$; $\leq 0.2\%$ H₂O) sulfolane was used as test fluid. Flat-coupon style electrodes made of stainless steel AISI 304L (dimensions 89 × 20 × 2 mm) were used. For the purpose of the proposed investigations a dedicated testing vessel was designed and constructed. Electrodes were supported on a special, grooved glass frame to ensure their stability during the experiment and maintain contact with the solvent. Electrodes were separated by additional glass spacers. The electrode's mounting rack is shown in Figure 5.



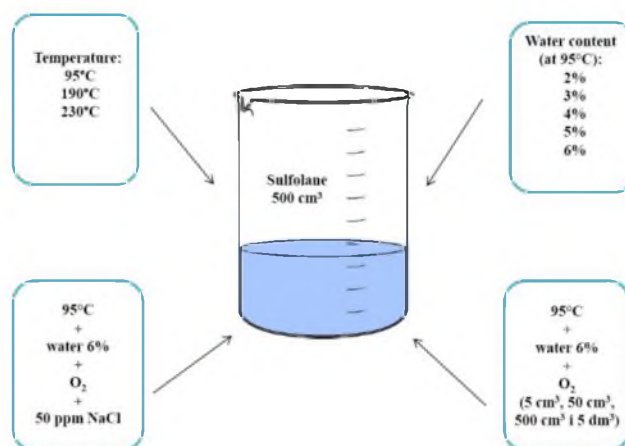
Figure 5. Glass frame with coupon-type electrodes.

Electrodes were immersed in a round bottom, thick-walled reactor vessel of 500 cm³ capacity, made of heat-resistant glass. Test vessel was also equipped with mercury thermometer and a reflux condenser with a moisture adsorber filled with CaCl₂. The overall corrosion-test setup is shown in Figure 6. To limit the contact of liquid with air, special silicone-type grease was used on all glass connections. For additional protection against air ingress, each test was conducted under inert gas (99.995% Argon) blanket. The test vessel was placed in a heating bowl and heated to the appropriate temperature. During experiment (ca. 96 h) sulfolane solution was continuously stirred (ca. 1000 rpm, 1 cm magnetic stirrer) to simulate flowing conditions.



Figure 6. The complete laboratory setup for sulfolane corrosivity tests.

The corrosion parameters such as general corrosion rate (PV—primary variable) expressed in mils per year (mpy), localized corrosion potential (dimensionless Pitting Factor), actual Stern-Geary coefficient—B value (mV) and a capacitance-related Corrosion Mechanism Indicator (dimensionless CMI) were recorded. Detailed description of measured parameters is given elsewhere (Table S2 in Supplementary Materials). Scheme 2 shows generic experimental approach, key-process variables and their limits.



Scheme 2. Experimental design diagram.

4. Results and Discussion

The data collected by the SmartCET 5500 HART Corrosion Transmitter was processed by a computer program and presented in numerical form in a text file. In order to visualize and interpret the results obtained from the experiments, two software scripts were implemented in the MATLAB environment for downloading and analyzing data from a text file. As a data pre-processing technique data binning was used. Data binning or bucketing is a method in which the original [continuous] data values which fall into a given small interval, a bin, is replaced by a value representative of that interval [65,66]. This mathematical operation was carried out in order to show more accurately the trends of measured values. The average value was calculated from each interval. An overview of the data binning process is presented below (Figure 7).

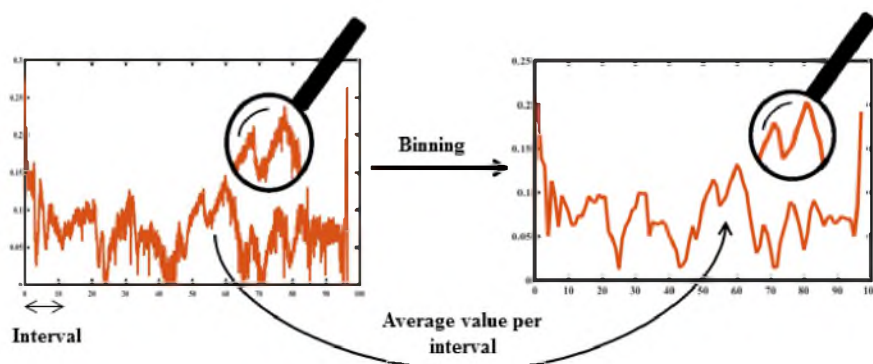


Figure 7. Data binning process.

4.1. Temperature

Temperature is one of the most important parameters impacting sulfolane corrosivity. Decomposition of sulfolane with releasing of SO_2 and subsequent formation of H_2SO_3 accelerates at temperatures above 180–200 °C, which could lead to higher corrosivity. Figure 8a–d shows impact of temperatures on the corrosion processes on AISI 304L stainless steel in pure sulfolane. General corrosion rate increases with temperature, but even at 230 °C the maximum corrosion rate doesn't exceed 1 mpy as illustrated in Figure 8a. Hence, it is evident that 304L stainless steel is mostly immune in pure sulfolane solution irrespectively to tested temperature (up to 230 °C). The Pitting Factor parameter which is used for assessment of propensity to localized corrosion was below 0.15, that indicates domination of uniform (general) corrosion processes (Figure 8b). Pitting Factor above 0.2–0.3 is usually taken as localized corrosion dominant regime. The B value (Figure 8c) is the most stable at 95 °C. For higher temperatures, this parameter exhibits some fluctuations

(the processes occurring on the electrodes show high intensity). The high values of B (<50 mV) suggest cathodic-reaction limiting process (limited access of oxygen for cathodic process on electrode). Figure 8d shows changes of CMI-parameter, which is related to surface capacitance. During all tests, the CMI was below of 60 units, which is typical of passive materials like austenitic stainless steels. Low values of CMI (<100) suggest, that no additional deposition occurs on electrodes, e.g., from carbonic products of sulfolane decomposition.

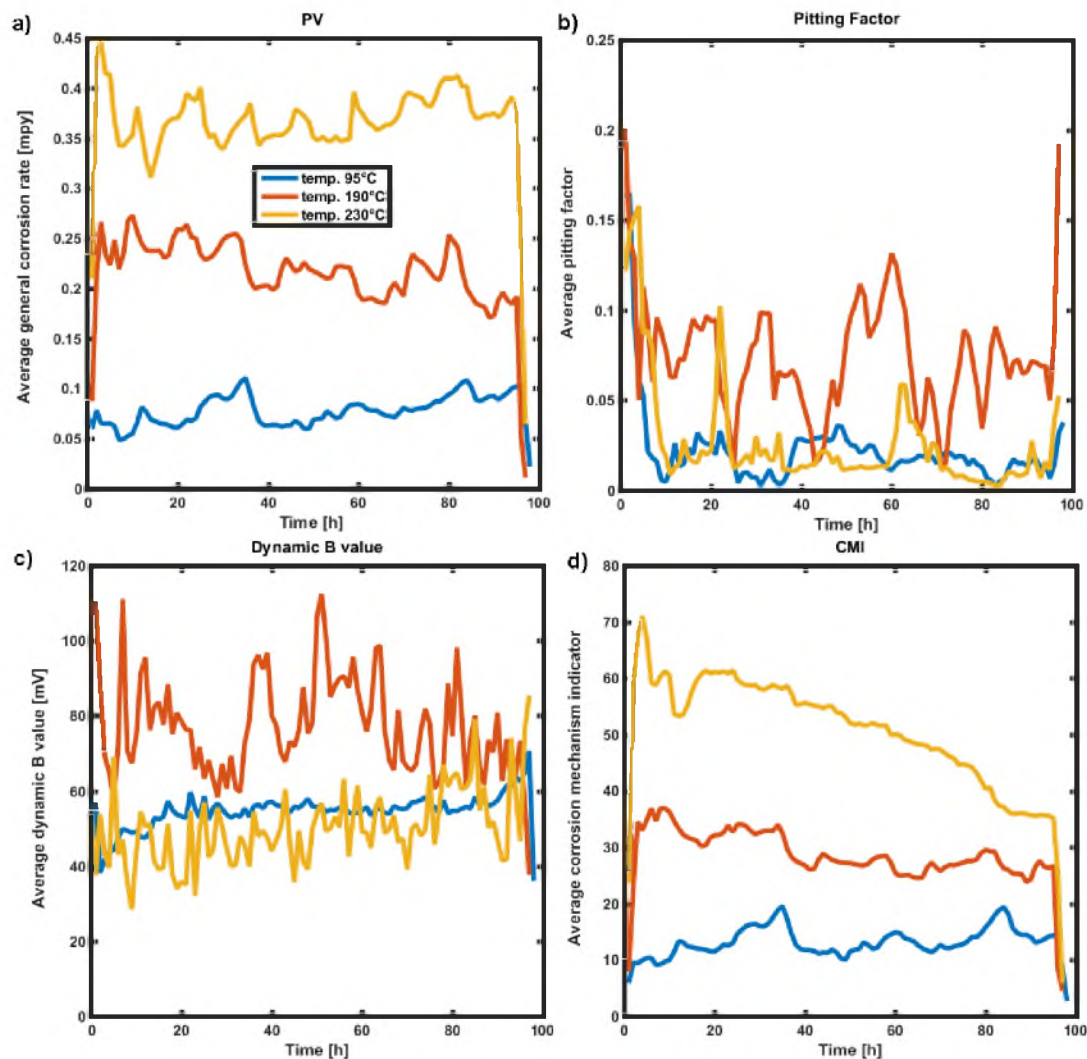


Figure 8. General corrosion rate (a), localized corrosion potential (b), dynamic B-value (c), corrosion mechanism indicator (d) measured in sulfolane at temperature 95 °C, 190 °C and 230 °C.

Figure 9 shows exemplary electrodes before and after the experiment carried out at 230 °C (Figure 9a,b). Pictures of the electrode surface (after cleaning) taken by a microscope are shown in Figure 9c,d as well.

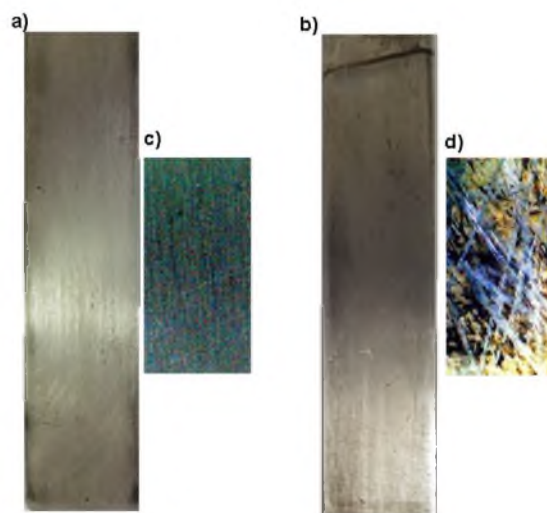


Figure 9. Electrodes before (a) and after (b) the experiment in pure sulfolane at 230 °C (after etching). Electrode surface before (c) and after (d) experiments under a microscope ($\times 500$).

The surface of electrodes does not show any significant signs of corrosion. No localized phenomenon (pitting) was observed. It is in line with earlier observation of the Pitting Factor values (<0.15), that indicated general corrosion mode.

4.2. Water

Pure sulfolane (analytical grade) used for experiments contained less than 0.2% vol. of water. It is expected, that under tested conditions (atmospheric pressure) water likely evaporated once temperature exceeded 100 °C. Hence, series of experiments with increasing water contamination were carried out at the temperature of 95 °C to prevent excessive water evaporation (Figure 10a–d). As shown in Figure 10a, general corrosion rate increases with the amount of water in sulfolane solution. It is interesting, that presence of water at concentration of about 6% vol., at 95 °C, generated the level of corrosion (ca. 0.15–0.18 mpy), that was close to the one observed at 190 °C with pure sulfolane (ca. 0.2 mpy). It is evident, that water has a strong impact on sulfolane corrosivity.

For all experiments with water-contained sulfolane the localized corrosion potential, expressed by Pitting Factor, was at very low level (<0.1) indicating domination of general corrosion mechanism as depicted in Figure 10b. The B value (see Figure 10c) is quite stable during the experiment irrespective of water content. The CMI parameter for experiments with water addition did not exceed 25 units (see Figure 10d), which means that no surface layer was formed during the measurement.

An interesting observation was made regarding sulfolane color during the experiments with water-sulfolane. As illustrated in Figure 4, the more water in the solution the more black sediment was present. It is interesting, because such experiments were performed at about 95 °C, that is far below sulfolane decomposition temperature (200–230 °C). Apparently, presence of water accelerates decomposition reactions, even at relatively low temperatures, causing more suspended solids, but also increasing the corrosion level.

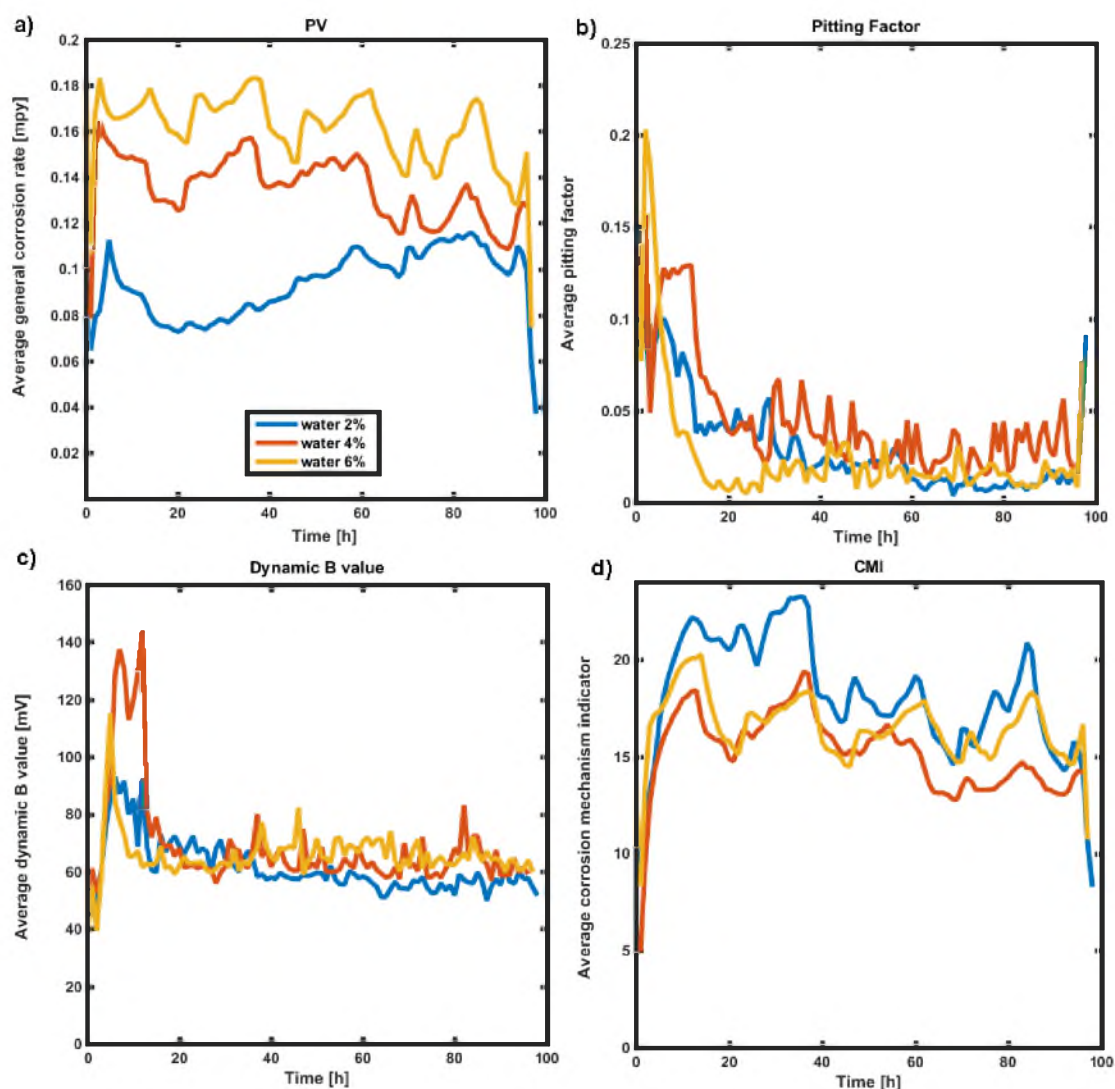


Figure 10. General corrosion rate (a), localized corrosion potential (b), dynamic B-value (c), corrosion mechanism indicator (d) measured in sulfolane solutions with the addition of 2%, 4% and 6% vol. water at 95 °C.

4.3. Oxygen and Chlorides

Contamination of sulfolane by oxygen and presence of chlorides are usually recognized as corrosion-leading factors in high temperature sulfolane process (aromatic extraction). Hence, several tests were carried out to reveal a quantified effect of ingress (contamination) of oxygen, chlorides and water to pure sulfolane. During oxygen-contamination tests, the air was introduced under the surface of the sulfolane solution at quantities of 5 cm³/1st injection, 50 cm³/2nd injection, 500 cm³/3rd and 5000 cm³/4th, respectively, at intervals of about 24 h. The impact of chlorides was simulated through addition of 50 ppm of Cl[−] as NaCl. To minimize excessive water evaporation, all experiments were conducted at temp. 95 °C (Figure 11a–d). Figure 11a shows general corrosion trends for various configurations of contaminants. It is shown, that ingress of oxygen does not increase the sulfolane corrosivity. Addition of chlorides clearly increases the corrosion rate, when compared to water and water/oxygen conditions. The average Pitting Factor value observed during all experiments, was below 0.05 as illustrated in Figure 11b. Addition of oxygen and chlorides does not change the dominant, uniform degradation mode. It is interesting, because presence of chlorides is usually considered as promoting generation of pitting corrosion—especially on steels like 304L. The B value (see Figure 11c) remains fairly stable throughout the experiment regardless of oxygen or chloride addition, respectively.

Corrosion mechanism indicator is comparable for the experiment with water and water/oxygen. For the experiment with NaCl the values of CMI do not exceed 45 units, so no film layer on the surface was created (Figure 11d).

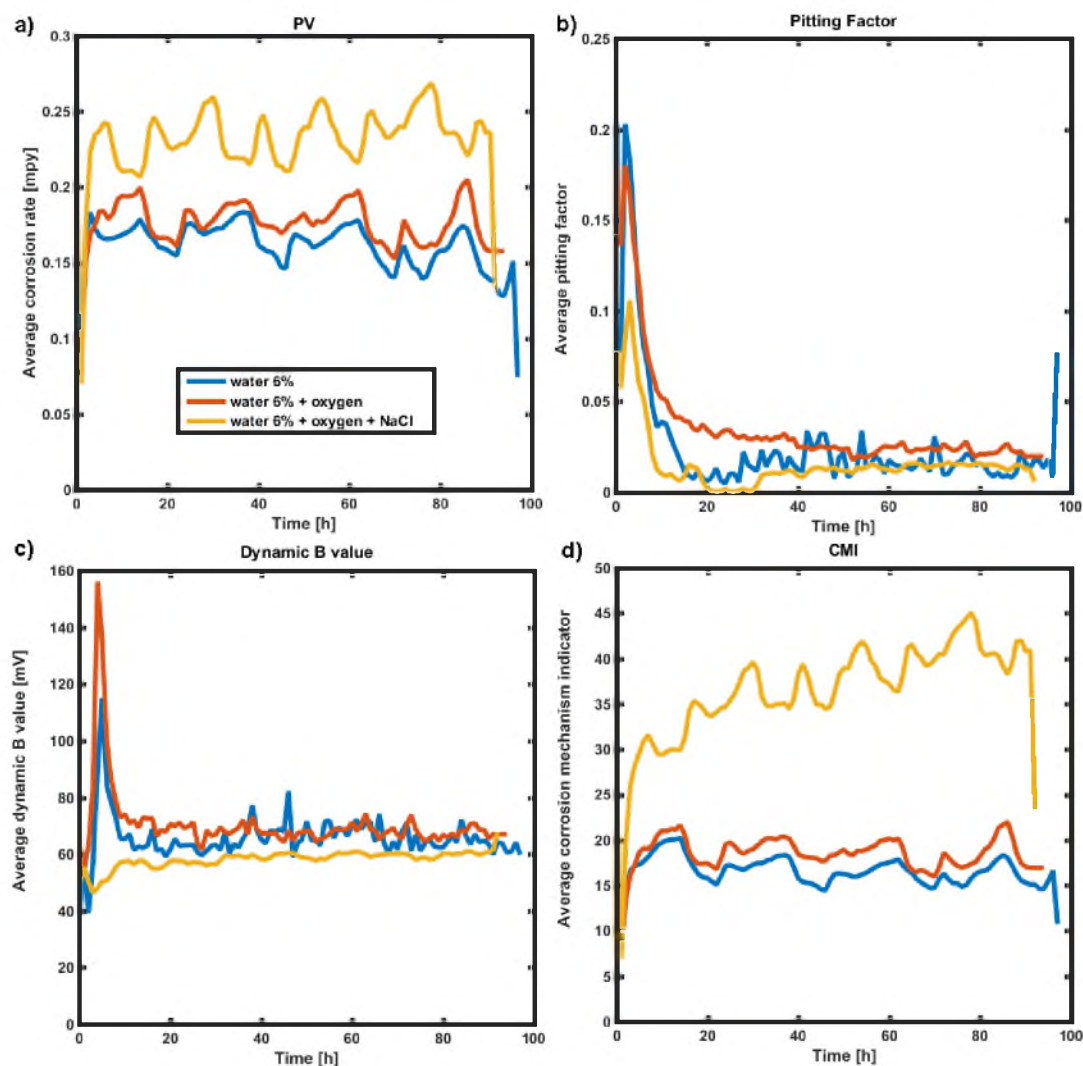


Figure 11. General corrosion rate (a), localized corrosion potential (b), dynamic B-value (c), corrosion mechanism indicator (d) measured in sulfonate solutions with the addition of 6% vol. of water, water and oxygen, and water, oxygen and NaCl at 95 °C.

5. Conclusions

A worldwide rise of atmospheric pollution due to the expansion of industrial/agricultural areas and urban settlements is a peculiar 'landmark' of the modern civilization. The global ecosystem is confronted with volatile organic compounds (VOCs) as well as inorganic odorous compounds (VICs), that pose hazards to health of human beings and plants vegetation, forming a significant part of indoors/outdoors pollution. The sulfur-containing derivatives and their metabolites, regarded as 'old devils of green' chemistry, constitute a relevant class of air/water/soil contaminants with increasingly detrimental impact on human health following long-term exposure. In over-polluted world modern chemistry plays invariably pivotal role in development sustainable, atom-economical and operationally simple protocols to provide eco-friendly (by-)products; however some industrially-engineered solvents have become environmentally unfavorable. Pollutants emitted from certain solids or liquids originate from anthropogenic activity or the biogenic emissions of certain reactive hydrocarbon derivatives formed as chemical (by-)products of natural transformations, respectively. The increasing public

awareness of necessity for environmental protection is the main driving force for the increasingly stringent regulations governing release of hazardous pollutants and reduced sulfur compounds. Hence, environmental legislations are constantly pushing industry for developing/optimizing of cost-effective ‘green’ manufacturing technologies, that impose less burden on the ecosystem. An attractive alternative to commonly used industrial extractive liquids is sulfolane ($C_4H_8SO_2$), a versatile dipolar aprotic solvent. In the present review we mainly focus on the sulfolane synthesis, application of sulfolane as an extractive solvent due to its ‘unique’ physicochemical properties as well as the potential of sulfolane to cause equipment corrosion and subsequent spills. For the purpose of the proposed investigations a dedicated testing vessel was designed and constructed. The potential risk for groundwater contamination, danger for human health and ways of sulfolane biodegradation were reviewed briefly as well. Moreover, the primary goal of the presented case study was to verify applicability of industrial, multi-electrochemical technique for reliable detection of corrosion in low conductive process fluids. Several aspects of corrosion measurement of general and localized corrosion modes were investigated. Incipient attempts to quantify impact of process parameters (temperature) and impurities (oxygen and chlorides) on stainless steel corrosion in pure sulfolane provided reasonably meaningful. A number of experiments to assess the effect of various process parameters on the corrosion behavior of AISI 304L steel in sulfolane were carried out. To summarize the experimental section:

- general corrosion rate during all experiments did not exceed of 1 mpy, which is expected behavior of austenitic stainless steel;
- clear impact of temperature on corrosion rate was observed with its maximum at 230 °C;
- general (uniform) degradation mode was dominant as confirmed by both Pitting Factor values (<0.1) and surface microscopic examination;
- strong impact of water (even at low temperature) on sulfolane corrosivity was observed—increase of water concentration accelerates sulfolane degradation as indicated by elevated corrosion rate and increase of suspended dark deposits;
- no impact of oxygen on general corrosion and localized corrosion potential was revealed;
- chlorides generate the most severe corrosive environment (at test temperature of 95 °C) in terms of general corrosion, but do not enhance localized corrosion phenomenon;
- no significant deposition was observed during all tests—CMI parameter was below 100 units.

It should be emphasized, that there is a clear absence of detailed and quantitative evaluation of individual impurities, their limits and interactions on corrosion rate of carbon and alloyed steels; therefore more detailed control of experiments, a wider range of solution conditions, a wider range of temperatures, and with this the corresponding surface analysis of the electrodes must be performed in the future.

Supplementary Materials: The following are available online at <http://www.mdpi.com/2071-1050/10/10/3677/s1>, Table S1: Hazard statement for sulfolane. Table S2: Description of recorded corrosion parameters.

Author Contributions: A.B., V.K.—conceptualization, investigation, formal analysis, article writing and editing. S.K.—formal analysis and article writing. P.D.—article writing and editing, A.S.—investigation and data analysis. J.J.—article writing and editing.

Funding: This research received no external funding.

Acknowledgments: We would like to profoundly acknowledge Honeywell Process Solutions for any help.

Conflicts of Interest: The authors declare no conflict of interest. The funders had no role in the design of the study; in the collection, analyses, or interpretation of data; in the writing of the manuscript, and in the decision to publish the results.

References

1. Kasperczyk, D.; Urbaniec, K. Application of a compact trickle-bed bioreactor to the biodegradation of pollutants from the ventilation air in a copper-ore mine. *J. Clean. Prod.* **2015**, *87*, 971–976. [CrossRef]

2. Attaway, H.; Gooding, C.H.; Schmidt, M.G. Biodegradation of BTEX vapors in a silicone membrane bioreactor system. *J. Ind. Microbiol. Biot.* **2001**, *26*, 316–325. [[CrossRef](#)]
3. Curtis, L.; Rea, W.; Smith-Willis, P.; Fenyves, E.; Pan, Y. Adverse health effects of outdoor air pollutants. *Environ. Int.* **2006**, *32*, 815–830. [[CrossRef](#)] [[PubMed](#)]
4. Kasanke, C.P.; Leight, M.B. Factors limiting sulfolane biodegradation in contaminated subarctic aquifer substrate. *PLoS ONE* **2017**, *12*, 1–10. [[CrossRef](#)] [[PubMed](#)]
5. Angaji, M.T.; Ghanbarabadi, H.; Gohari, F.K.Z. Optimizations of sulfolane concentration in propose Sulfinol-M solvent instead of MDEA solvent in the refineries of Sarakhs. *J. Nat. Gas Sci. Eng.* **2013**, *15*, 22–26. [[CrossRef](#)]
6. Jalili, A.H.; Shokouhi, M.; Samani, F.; Hosseini-Jenab, M. Measuring the solubility of CO₂ and H₂S in sulfolane and the density and viscosity of saturated liquid binary mixtures of (sulfolane + CO₂) and (sulfolane + H₂S). *J. Chem. Thermodyn.* **2015**, *85*, 13–25. [[CrossRef](#)]
7. Bak, A.; Kozik, V.; Dybal, P.; Sulowicz, S.; Kasperczyk, D.; Kus, S.; Barbusinski, K. Abatement robustness of volatile organic compounds using compact trickle-bed bioreactor: biotreatment of styrene, ethanol and dimethyl sulfide mixture in contaminated airstream. *Int. Biodeterior. Biodegrad.* **2017**, *119*, 316–328. [[CrossRef](#)]
8. Hamant, M.S.; Fahlm, M.A.; Mumford, C.J. Correlation of phase equilibria of naphtha reformat with sulfolane. *J. Chem. Eng. Data* **1988**, *33*, 162–165.
9. Tilstam, U. Sulfolane: a versatile dipolar aprotic solvent. *Org. Process Res. Dev.* **2012**, *16*, 1273–1278. [[CrossRef](#)]
10. Zaretskii, M.I.; Rusak, V.V.; Chartov, E.M. Sulfolane and dimethyl sulfoxide as extractants. *Coke Chem.* **2013**, *56*, 266–268. [[CrossRef](#)]
11. Brown, V.K.H.; Ferrigan, L.W.; Stevenson, D.E. Acute toxicity and skin irritant properties of sulfolane. *Br. J. Industr. Med.* **1966**, *23*, 302–304. [[CrossRef](#)]
12. Yu, L.; Mehrabani-Zeinabad, M.; Achari, G.; Langford, C.H. Application of UV based advanced oxidation to treat sulfolane in an aqueous medium. *Chemosphere* **2016**, *160*, 155–161. [[CrossRef](#)] [[PubMed](#)]
13. Wielpütz, T.; Klemmer, H.F.M.; Strey, R. A journey toward sulfolane microemulsions suggested as inert, nonaqueous reaction media. *Langmuir* **2015**, *31*, 11227–11235. [[CrossRef](#)] [[PubMed](#)]
14. Zaretskii, M.I.; Rusak, V.V.; Chartov, E.M. Sulfolane in liquid extraction: A review. *Coke Chem.* **2011**, *54*, 211–214. [[CrossRef](#)]
15. Zaretskii, M.I.; Rusak, V.V.; Chartov, E.M. Extractive rectification by means of sulfolane in chemical technology: a review. *Coke Chem.* **2011**, *54*, 299–301. [[CrossRef](#)]
16. Mohler, F.S.; Gordon, C.J. Thermoregulatory responses of the rabbit to central neural injections of sulfolane. *Neurotoxicology* **1989**, *10*, 53–62. [[PubMed](#)]
17. Fujii, S.; McCarthy, J. Sulfolane-containing methacrylate homopolymers: wetting and thermal properties. *Langmuir* **2016**, *32*, 765–771. [[CrossRef](#)] [[PubMed](#)]
18. Fang, S.H.; Padmavathi, V.; Rao, Y.K.; Venkata Subbaiah, D.R.C.; Thriveni, P.; Geethangili, M.; Padmaja, A.; Tzeng, Y.M. Biological evaluation of sulfone derivatives as anti-inflammatory and tumor cells growth inhibitory agents. *Int. Immunopharmacol.* **2006**, *6*, 1699–1705. [[CrossRef](#)] [[PubMed](#)]
19. Thompson, C.M.; Gaylor, D.W.; Tachovsky, J.A.; Perry, C.; Caracostas, M.C.; Haws, L.C. Development of a chronic noncancer oral references dose and drinking water screening level for sulfolane using benchmark dose modelling. *J. Appl. Toxicol.* **2013**, *33*, 1395–1406. [[CrossRef](#)] [[PubMed](#)]
20. European Chemical Agency. Available online: <https://echa.europa.eu/pl/substance-information/-/substanceinfo/100.004.349> (accessed on 9 July 2018).
21. Chou, C.; Swatloski, R. Biodegradation of sulfolane in refinery wastewater. In Proceedings of the 37th Industrial Waste Conference, Purdue University, West Lafayette, IN, USA; 1983; pp. 559–566.
22. Saint-Fort, R. Sulfolane attenuation by surface and subsurface soil matrices. *J. Environ. Sci. Health A* **2006**, *41*, 1211–1231. [[CrossRef](#)] [[PubMed](#)]
23. Izadifard, M.; Achari, G.; Langford, C.H. Mineralization of sulfolane in aqueous solutions by Ozone/CaO₂ and Ozone/CaO with potential for field application. *Chemosphere* **2018**, *197*, 525–540. [[CrossRef](#)] [[PubMed](#)]
24. Mingy, L.; Zhong, J.; Xujiang, S. Cause of equipment corrosion and counter measures in the sulfolane recycling system of aromatics extraction unit. *Pet. Process. Petrochem.* **2005**, *36*, 30–33.




25. Kus, S.; Srinivasan, S.; Kozik, V.; Bak, A.; Dybal, P.; Yap, K.M.; Li, H. Online, real time electrochemical corrosion monitoring in low conductive fluids—Sulfolane aromatic extraction. In Proceedings of the NACE Corrosion 2018, Phoenix, AZ, USA, 2018.
26. Sun, Y.; Pignatello, J.J. Photochemical reactions involved in the total mineralization of 2,4-D by iron(3⁺)/hydrogen peroxide/UV. *Environ. Sci. Technol.* **1993**, *27*, 304–310. [CrossRef]
27. Greene, E.A.; Beatty, P.H.; Fedorak, P.M. Sulfolane degradation by mixed cultures and a bacterial isolate identified as a *Variovorax* sp. *Arch. Microbiol.* **2000**, *174*, 111–119. [CrossRef] [PubMed]
28. Greene, E.A.; Gieg, L.M.; Coy, D.L.; Fedorak, P.M. Sulfolane biodegradation potential in aquifer sediments at sour natural gas plant sites. *Water Res.* **1998**, *32*, 3680–3688. [CrossRef]
29. Knittel, D. Cathodic reduction of SO₂ in the presence of organic dihalides. *Monatsh. Chem.* **1982**, *113*, 37–41. [CrossRef]
30. Fraile, J.M.; García, J.I.; Lázaro, B.; Mayoral, J.A. A mild, efficient and selective oxidation of sulfides to sulfoxides. *Chem. Commun.* **1998**, *0*, 1807–1808. [CrossRef]
31. Karimi, B.; Ghoreishi-Nezhad, M.; Clark, J.H. Selective oxidation of sulfides to sulfoxides using 30% hydrogen peroxide catalyzed with a recoverable silica-based tungstate interphase catalyst. *Org. Lett.* **2005**, *7*(4), 625–628. [CrossRef] [PubMed]
32. Varma, R.S.; Naicker, K.P. The urea-hydrogen peroxide complex: solid-state oxidative protocols for hydroxylated aldehydes and ketones (Dakin Reaction), nitriles, sulfides, and nitrogen heterocycles. *Org. Lett.* **1999**, *1*, 189–191. [CrossRef]
33. Ali, M.H.; Bohnert, G.J. Chemoselective oxidation of sulfides to sulfones with magnesium monoperoxyphthalate (MMPP) on silica gel support in methylene chloride solvent. *Synth. Commun.* **1998**, *26*, 2983–2998. [CrossRef]
34. Yang, C.; Jin, Q.; Zhang, H.; Liao, J.; Zhu, J.; Yu, B.; Deng, J. Tetra-(tetraalkylammonium)octamolybdate catalysts for selective oxidation of sulfides to sulfoxides with hydrogen peroxide. *Green Chem.* **2009**, *11*, 1401–1405. [CrossRef]
35. Wagh, R.B.; Gund, S.H.; Nagarkar, J.M. An eco-friendly oxidation of sulfide compounds. *J. Chem. Sci.* **2016**, *128*, 1321–1325. [CrossRef]
36. Kupwade, R.S.; Khot, S.S.; Lad, U.P.; Desai, U.V.; Wadgaonkar, P.P. Catalyst-free oxidation of sulfides to sulfoxides and diethylamine catalyzed oxidation of sulphides to sulfones using Oxone as an oxidant. *Res. Chem. Intermed.* **2017**, *43*, 6875–6888. [CrossRef]
37. Reaxys. Available online: <https://www.reaxys.com> (accessed on 23 April 2018).
38. Statista—The Portal for Statistics. Available online: <https://www.statista.com/statistics/262858/change-in-opec-crude-oil-prices-since-1960/> (accessed on 10 July 2018).
39. Headley, J.V.; Peru, K.M.; Dickson, L.C. Gas chromatographic—Mass spectrometric determination of sulfolane in wetland vegetation exposed to sour gas-contaminated groundwater. *J. Chromatogr. A* **1999**, *859*, 69–75. [CrossRef]
40. Kirk-Othmer. *Encyclopedia of Chemical Technology*, 4th ed.; John Wiley & Sons: Hoboken, NJ, USA, 2001; ISBN 9780471238966.
41. Shokouhi, M.; Farahani, H.; Vahidi, M.; Taheri, S.A. Experimental solubility of carbonyl sulfide in sulfolane and γ -butyrolactone. *J. Chem. Eng. Data* **2017**, *62*, 3401–3408. [CrossRef]
42. PubChem Open Chemistry Database. Available online: <https://pubchem.ncbi.nlm.nih.gov/compound/31347> (accessed on 15 July 2018).
43. Burwell, R.L., Jr.; Langford, C.H. Solvent characteristics of tetramethylene sulfone. *J. Am. Chem. Soc.* **1959**, *81*, 3799–3800. [CrossRef]
44. Mellan, I. *Industrial solvents handbook*, 2nd ed.; Noyes Data Corporation: Park Ridge, NJ, USA, 1977; pp. 171–172.
45. Witzaney, A.M.; Fedorak, P.M. *A Review of the Characteristics, Analyses and Biodegradability of Sulfolane and Alkanolamines Used in Sour Gas Processing*; Department of Biological Sciences, University of Alberta: Edmonton, AB, Canada, 1996.
46. Windholz, M. *The Merck Index: Encyclopedia of Chemicals, Drugs & Biologicals*, 10th ed.; Merck & Co Inc.: Kenilworth, NJ, USA, 1983; ISBN -10.
47. Headley, J.V.; Fedorak, P.M.; Dickson, L.C. A review of analytical methods for the determination of sulfolane and alkanolamines in environmental studies. *J. AOAC Int.* **2002**, *85*, 154–162. [PubMed]

48. Coetzee, J.F. Sulfolane: purification, tests for purity, and properties. *Pure Appl. Chem.* **1977**, *49*, 211–215. [\[CrossRef\]](#)
49. Shokouhi, M.; Jalili, A.H.; Mohammadian, A.H.; Hosseini-Jenab, M.; Nouri, S.S. Heat capacity, thermal conductivity and thermal diffusivity of aqueous sulfolane solutions. *Thermochim. Acta* **2013**, *560*, 63–70. [\[CrossRef\]](#)
50. Ruppert, P.H.; Dyer, R.S. Acute behavioural toxicity of sulfolane: influence of hypothermia. *Toxicol. Lett.* **1985**, *28*, 111–116. [\[CrossRef\]](#)
51. Schneider, D.F. Avoid sulfolane regeneration problems. *Chem. Eng. Prog.* **2004**, *100*, 34–39.
52. Zhu, Z.H.; Sun, M.L.; Li, Z.S.; Yang, Z.C.; Zhang, T.B.; Heng, Z.C.; Xiao, B.L.; Li, Q.Y.; Peng, Q.Y.; Dong, Y.H. An investigation of maximum allowable concentration of sulfolane in surface water. *J. West China Univ. Med. Soc.* **1987**, *18*, 376–380.
53. Izadifard, M.; Achari, G.; Langford, C.H. Degradation of sulfolane using activated persulfate with UV and UV-Ozone. *Water Res.* **2017**, *125*, 325–331. [\[CrossRef\]](#) [\[PubMed\]](#)
54. Gordon, C.J.; Long, M.D.; Dyer, R.S. Effect of ambient temperature on the hypometabolic and hypothermic effects of sulfolane in rats. *Arch. Toxicol.* **1984**, *56*, 123–127. [\[CrossRef\]](#) [\[PubMed\]](#)
55. Gordon, J.C.; Dyer, R.S.; Long, M.D.; Fehlner, K.S. Effect of sulfolane on behavioural and autonomic thermoregulation in the rat. *J. Toxicol. Environ. Health* **1985**, *16*, 461–468. [\[CrossRef\]](#) [\[PubMed\]](#)
56. Andersen, M.E.; Jones, R.A.; Kurlansk, L.; Neh, R.G.; Jenkins, L.J., Jr. Sulfolane-induced convulsions in rodents. *Res. Commun. Chem. Pathol. Pharmacol.* **1976**, *15*, 571–580. [\[PubMed\]](#)
57. Rumchev, K.; Spickett, J.; Bulsara, M.; Phillips, M.; Stick, S. Association of domestic exposure to volatile organic compounds with asthma in young children. *Thorax* **2004**, *59*, 746–751. [\[CrossRef\]](#) [\[PubMed\]](#)
58. McLeod, D.W.; Lin, C.Y.; Ying, W.; Tucker, M.E. Biological activated carbon process for removing sulfolane from groundwater. In Proceedings of the 46th Industrial Waste Conference, Chelsea, MI, USA, 14–16 May 1992.
59. Headley, J.V.; Dickson, L.C.; Peru, K.M. Comparison of levels of sulfolane and diisopropanolamine in natural wetland vegetation exposed to gas-condensate contaminated ground water. *Commun. Soil Sci. Plant Anal.* **2002**, *33*, 3531–3544. [\[CrossRef\]](#)
60. Greene, E.A.; Fedorak, P.M. Nutrient stimulation of sulfolane biodegradation in a contaminated soil from a sour natural gas plant and in a pristine soil. *Environ. Technol.* **2001**, *22*, 619–629. [\[CrossRef\]](#) [\[PubMed\]](#)
61. Greene, E.A.; Coy, D.L.; Fedorak, P.M. Laboratory evaluations factor affecting biodegradation of sulfolane and diisopropanolamine. *Bioremed. J.* **1999**, *3*, 299–313. [\[CrossRef\]](#)
62. Greene, E.A.; Fedorak, P.M. A differential medium for the isolation and enumeration of sulfolane-degrading bacteria. *J. Microbiol. Methods* **1998**, *33*, 255–262. [\[CrossRef\]](#)
63. Scala, A.A.; Colon, I. *Vacuum Ultraviolet Photochemistry of Tetrahydrothiophene and Sulfolane*; Worcester Polytechnic Inst.: Worcester, MA, USA, 1979.
64. Jaber, M.B.; Couvert, A.; Amrane, A.; Rouxel, F.; Le Cloirec, P.; Dumont, E. Biofiltration of high concentration of H₂S in waste air under extreme acidic conditions. *New Biotechnol.* **2016**, *33*, 136–143. [\[CrossRef\]](#) [\[PubMed\]](#)
65. Polanski, J.; Tkocz, A. Between Descriptors and Properties: Understanding the Ligand Efficiency Trends for G Protein-Coupled Receptor and Kinase Structure-Activity Data Sets. *J. Chem. Inf. Model.* **2017**, *26*, 1321–1329. [\[CrossRef\]](#) [\[PubMed\]](#)
66. Polanski, J.; Tkocz, A.; Kucia, U. Beware of ligand efficiency (LE): Understanding LE data in modeling structure-activity and structure-economy relationships. *J. Cheminform.* **2017**, *9*, 1–8. [\[CrossRef\]](#) [\[PubMed\]](#)



Article

Real-Time Corrosion Monitoring of AISI 1010 Carbon Steel with Metal Surface Mapping in Sulfolane

Andrzej Bak ^{1,*} , Bożena Losiewicz ², Violetta Kozik ¹, Julian Kubiszał ² , Paulina Dybał ¹, Aleksandra Świetlicka ¹, Krzysztof Barbusiński ³, Sławomir Kuś ⁴, Natalia Howaniec ⁵ and Josef Jampilek ^{6,*} 

¹ Institute of Chemistry, University of Silesia, Szkolna 9, 40-007 Katowice, Poland; violetta.kozik@us.edu.pl (V.K.); pdybal@us.edu.pl (P.D.); aswietlicka@us.edu.pl (A.S.)

² Institute of Materials Science, University of Silesia, 75 Pulku Piechoty 1A, 41-500 Chorzów, Poland; bozena.losiewicz@us.edu.pl (B.L.); julian.kubiszal@us.edu.pl (J.K.)

³ Institute of Water and Wastewater Engineering, Silesian University of Technology, Konarskiego 18, 44-100 Gliwice, Poland; krzysztof.barbusinski@polsl.pl

⁴ Honeywell Process Solutions, 11201 Greens Crossing Blvd, Suite 700 Houston, TX 77067, USA; Slawomir.Kus@honeywell.com

⁵ Department of Energy Saving and Air Protection, Central Mining Institute, Plac Gwarków 1, 40-166 Katowice, Poland; nhowaniec@gig.eu

⁶ Department of Analytical Chemistry, Faculty of Natural Sciences, Comenius University, Ilkovicova 6, 842 15 Bratislava, Slovakia

* Correspondence: andrzej.bak@us.edu.pl (A.B.); josef.jampilek@gmail.com (J.J.); Tel.: +48-032-359-1397 (A.B.)

Received: 19 August 2019; Accepted: 3 October 2019; Published: 8 October 2019



Abstract: Solvents are widely used in organic synthesis. Sulfolane is a five-membered heterocyclic organosulfur sulfone ($R-SO_2-R'$, where R/R' is alkyl, alkenyl, or aryl) and an anthropogenic medium commonly used as industrial extractive solvent in the liquid-liquid and liquid-vapor extraction processes. Under standard conditions sulfolane is not aggressive towards steel, but at higher temperatures and in oxygen, water, or chlorides presence, it can be decomposed into some corrosive (by-)products with generation of SO_2 and subsequent formation of corrosive H_2SO_3 . This pilot-case study provides data from laboratory measurements performed in low conductivity sulfolane-based fluids using an industrial multi-electrochemical technique for reliable detection of corrosion processes. In particular, a comprehensive evaluation of the aqueous phase impact on general and localized corrosion of AISI 1010 carbon steel in sulfolane is presented. Assessment of corrosive damage was carried out using an open circuit potential method, potentiodynamic polarization curves, SEM/EDS and scanning Kelvin probe technique. It was found that an increase in the water content (1–3 vol.%) in sulfolane causes a decrease in the corrosion resistance of AISI 1010 carbon steel on both uniform and pitting corrosion due to higher conductance of the sulfolane-based fluids.

Keywords: aprotic solvent; carbon steel; low-conductivity corrosion rate; electrochemical techniques; real-time corrosion monitoring; sulfolane

1. Introduction

A significant part of indoor or outdoor pollution is caused by volatile organic compounds (VOCs) and inorganic odorous compounds (VIOCs) that pose hazards to human health and plant vegetation [1]. The odor-producing mixtures of sulfur-based pollutants form a relevant group of contaminants with potentially detrimental impact on human health as a result of long-term exposure [2]. In fact, a wide range of environmental contaminants was designed rationally and engineered specifically for industrial targets. The process of eliminating the acidic gases (composed of H_2S/CO_2 mixture) to ‘soften’ the

natural/industrial (off)gases is called gas treatment [3]. Growing public awareness of the need for environmental protection is the major driving force behind more rigorous regulations concerning release of hazardous pollutants and reduced sulfur compounds (RSCs) as well [4]. As a consequence, the removal of sulfur-containing compounds from unprocessed natural gases can be achieved by a liquid-liquid extraction process with closed loop application of industrial solvents (on-site recovery and regeneration) [5]. In this context, the questions about ‘green’ solvents and manufacturing procedures for the liquid-liquid extraction are quite important. An attractive alternative to heavily used extractive liquids is sulfolane ($C_4H_8SO_2$), an anthropogenic organosulfur medium commonly used in industry due to its physicochemical properties [6,7].

Beware of Sulfolane

Due to its satisfactory selectivity, low boiling temperature, and its capacity for dissolving large quantities of aromatics, sulfolane is the preferred solvent for liquid-liquid and liquid-vapor extraction processes when separating compounds with various degrees of saturation and polarity in the extractive rectification of BTX (benzene, toluene, xylene) mixture from the non-aromatic saturated hydrocarbons [8–10].

It is natural to ask the question what actually induced the growing interest in sulfolane that diminished after some years? Analysis of data stored in the commercially available Reaxys database [11] indicated a visible tendency of waxing and waning interest in sulfolane in the period of the last 50 years (from 1969 to 2018) (see Figure 1). Basically, 1644 hits were identified with the word ‘sulfolane’ in the title or abstract of the papers published in the last five decades—most of them describe sulfolane physicochemical properties (approx. 43%). Not surprisingly, the waves of interest correlate quite well with the general trends observed in the oil production market, as indicated in Figure 1.

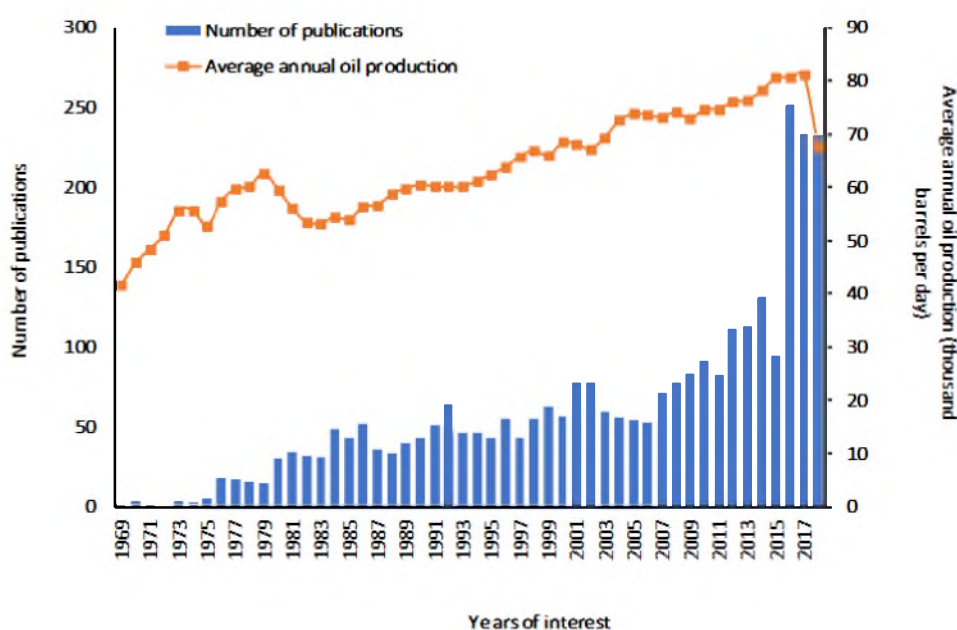


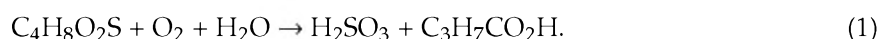
Figure 1. The average annual crude oil production and interest in sulfolane during the last five decades (from 1969 to 2018). Plot of the number of papers, where ‘sulfolane’ was searched in the paper title or abstract and the average annual oil production (thousand barrels/day) based on Reaxys and EIA data [11,12].

Essentially, constant growth in the annual oil production observed throughout the last 50 years remains directly related to increased global oil consumption [12]. The indicated wavy trends in the sulfolane-related scientific activity partially correlate with annual oil production. It is noticeable that the plateau in the number of published papers can superimpose with the periods of relative stability in

the annual oil production, as observed between 1984 and 1987 or towards the end of the first decade in the new millennium. It seems obvious that economic aspects of the aromatic extraction in the refining processes used in the oil industry do exert pressure on the scientific community.

Originally, the process of sulfolane synthesis involved three basic stages, culminating in hydrogenation of 3-sulfolene product of sulfur dioxide and butadiene reaction. Regarding the environmental constraints, introduction of the eco-friendly catalytic protocols promoted contemporary methods of sulfolane preparation assuring operational simplicity, rapid reaction rates, and effective formation of easily handled reagents [13]. Pollution-free catalysts recyclable under mild reaction conditions with halogen-free solvents and 'green' oxidants are an attractive alternative for large-scale industrial sulfolane production [14].

Theoretically, widespread industrial usage of sulfolane is disposal/leakage-free owing to its on-site recovery and regeneration; however, in practice some unpredicted/accidental spills, as well as leaks from extraction units in refineries or gas plants have been reported worldwide resulting in the soil and groundwater contamination [15]. In this context a question naturally appears concerning major reasons for accidental leaks and spills of sulfolane. Is it really important to monitor the sulfolane-induced corrosion of the industrial systems, knowing that pure sulfolane under standard operating conditions is considered to be a stable compound non-aggressive to steel? Unfortunately, the answer to this question is affirmative. Sulfolane-containing systems, when polluted by a small quantity of oxygen and under typical process requirements can be decomposed to form the corrosive (by-)products with generation of SO₂ and subsequent formation of corrosive H₂SO₃ according to the following equation:



The corrosion of steel can be quite rapid, causing severe damage to industrial installations. Therefore, sulfolane should be stored under a nitrogen blanket and out of contact with oxygen, water, and strong oxidizing agents such as chlorates, nitrates, and peroxides, otherwise the solvent can be decomposed. Moreover, the presence of impurities such as oxygen and/or chlorides or water can accelerate sulfolane breakdown process as well. Pure (100%) sulfolane is not widely applied for aromatic extraction, especially in the Northern Hemisphere countries, due to its high viscosity at lower temperatures. Small quantities of water (1%–3%) usually added to sulfolane to assist plant transfer and storage operations may accelerate both general and localized corrosion due to higher conductance of the sulfolane fluid and hence easier ion transfer between electrochemical cells. Additionally, the presence of water may escalate the effect of halide impurities (mostly chlorides) on sulfolane corrosivity. Some general correlations between oxygen/chloride and water concentrations have been reported with sulfolane degradation and production of acidic corrodents leading to enhanced sulfolane corrosivity [16,17].

On-line, real-time corrosion monitoring of processes in low conductivity fluids like sulfolane aromatic extraction remain a challenge for traditional electrochemical techniques. Sulfolane specific conductance (typically about 5 µS/cm) excludes specifying the corrosion current by standard Linear Polarization Resistance (LPR) method, because the field of application has generally been limited by the need for a conductive/aqueous process environment. Hence, corrosion processes in sulfolane units are mostly monitored by time-lagging techniques like electrical resistance (ER). For corrosion measurements in low-conductivity fluids better performance has been achieved through application of multi-electrochemical approaches that synergistically combine low frequency impedance measurements (LFI), harmonic distortion analysis (HDA), and electrochemical noise (ECN), respectively [17]. In fact, it has been shown that real-time technique can be successfully employed for corrosion rate evaluation under various conditions [18] and compared with the post-test surface probe examination [19,20].

The real-time corrosion monitoring with the metal surface mapping procedures were combined together in the pilot workflow for the exhaustive assessment of the sulfolane corrosive potential against AISI 1010 carbon steel. The presented pilot-case study provides data from the laboratory measurements in low conductivity, sulfolane-based fluids utilizing the industrial, multi-electrochemical technique for

reliable detection of the corrosion processes. A comprehensive evaluation is presented concerning impact which aqueous phase exerts on general and localized corrosion of AISI 1010 carbon steel in sulfolane. Several aspects of the corrosion measurement were taken into account, including the influence of process parameters (temperature as well as the impact of impurities, e.g., water, oxygen, and chlorides) on the corrosion of AISI 1010 carbon steel in pure sulfolane. Our incipient attempts to quantify the impact of process parameters (e.g., temperature) and impurities (e.g., water, oxygen, and chlorides) on AISI 1010 carbon steel corrosion in pure sulfolane have provided some meaningful data [21,22]. The findings for AISI 1010 carbon steel demonstrate applicability of multi-technique electrochemical monitoring systems for rapid and accurate detection of corrosion in sulfolane. In this work, an attempt to assess corrosive damage of AISI 1010 carbon steel after real-time corrosion monitoring at 95 °C in sulfolane without and with the addition of 1–3 vol.% water was also made using open circuit potential (E_{OC}) measurements, potentiodynamic polarization curves, scanning electron microscopy along with energy dispersion spectroscopy (EDS) and scanning Kelvin probe (SKP) technique. A micro-analytical technique of EDS conventionally used in SEM was also applied for local determination of chemical element distribution in the tested samples. It is the first potentiodynamic study on AISI 1010 carbon steel in low-conducting sulfolane-based solutions, determination of corrosion resistance parameters on this basis using the Tafel extrapolation method and the method of corrosion damage assessment based on the SEM images subjected to a numerical analysis, determination of contact potential difference and surface maps of the investigated materials by means of Scanning Kelvin Probe technique as well. The application of the ohmic drop compensation for the potentials recorded in the low-conductivity sulfolane and fitting the Butler–Volmer equation to Tafel plots using a numerical method was necessary to perform the analysis of polarization curves. The fitted polarization curves were the basis for the specification of the corrosion potential, the corrosion current density, the anodic and cathodic Tafel slopes.

The results of this pilot case study strongly encourage more extensive investigation including a wider range of solution conditions and the corresponding electrode surface analysis, respectively.

2. Materials and Methods

2.1. Design of Laboratory-Scale System

The main purpose of the described pilot-scale study conducted on AISI 1010 carbon steel was to analyze selected factors that could potentially affect the low-conductivity corrosion rate. Monitoring of specific parameters allows to determine trends, similarities, and differences between general and local corrosion mechanisms. Laboratory tests regarding the impact of process parameters (temperature) and pollutants, for instance water content, on the corrosion of carbon steel in pure sulfolane provided important data and clues that may find practical application in the large-scale industrial processes. A dedicated test vessel was designed and constructed for performing the proposed investigations. Electrodes were supported on a special grooved glass frame to ensure their stability during the experiment and maintenance of contact with the solvent. Electrodes were separated by additional glass spacers. The electrodes were immersed in a round bottom, thick-walled reactor vessel of 500 cm³ capacity, made of heat-resistant glass. The test vessel was also equipped with mercury thermometer and a reflux condenser with a moisture absorber filled with CaCl₂. The overall corrosion-test setup is shown in Figure 2.

To limit the contact of liquid with air, special silicone-type grease was used on all glass connections. For additional protection against the air ingress, each experiment was conducted under inert gas (99.995% Argon) blanket. The test vessel was placed in a heating bowl and heated to the appropriate temperature. During experiment sulfolane solution was continuously stirred (c.a. 1000 rpm, 1 cm magnetic stirrer) to simulate flowing conditions. We applied the SmartCET[®] by Honeywell whose operation is based on Low Frequency Impedance (LFI), Harmonic Distortion Analysis (HDA) and Electrochemical Noise (ECN). The industrial, wired transmitter (model CET5500) was used

in conjunction with the HART (Highway Addressable Remote Transducer) system. The set of three, flat coupon electrodes made of AISI 1010 carbon steel was also used (dimensions: 89 mm × 20 mm × 2 mm) in the study. Several aspects of the measurement of general and localized corrosion modes were scrutinized extensively.

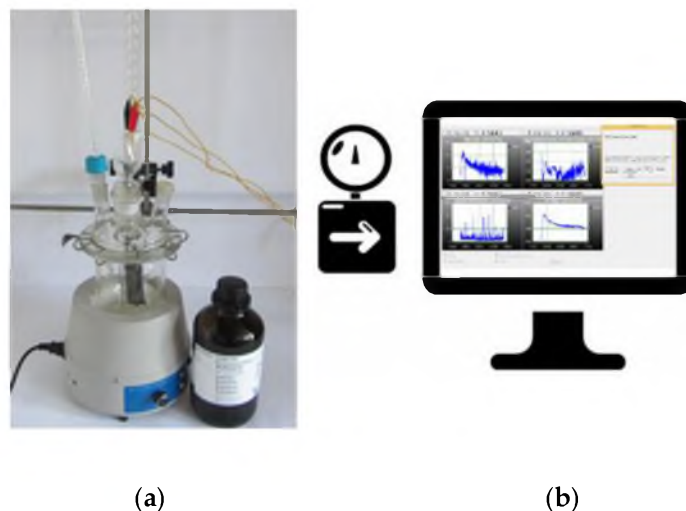


Figure 2. The laboratory-scale setup for (a) sulfolane corrosivity evaluation with (b) the corrosion data logger system.

2.2. Sulfolane Corrosivity Parameters

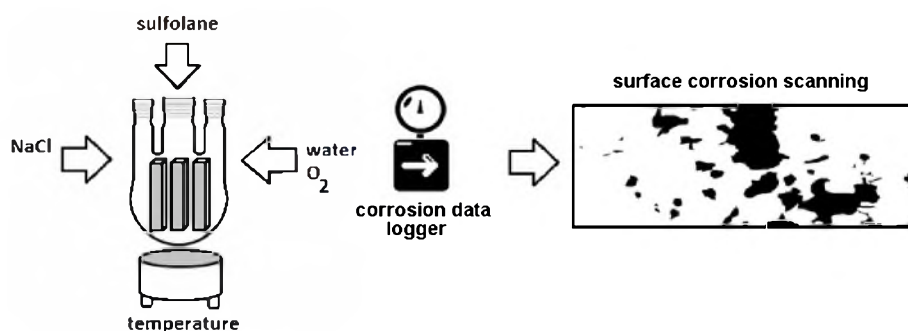
Each parameter, e.g., general corrosion rate, local corrosion potential (Pitting Factor), current Stern–Geary coefficient—B value—and Corrosion Mechanism Index (CMI) were measured and recorded at 60-s intervals using an appropriate data recording system. A brief description of the measured parameters was provided by NACE International (see Table 1) [23].

Table 1. Description of the recorded corrosion parameters.

| Parameter | Definition |
|-------------------------------------|--|
| General corrosion rate (PV) | Measurement of the real part of the Low Frequency Impedance (LFI) of the working electrode. SmartCET uses Linear Polarization Resistance (LPR) technique to calculate the General Corrosion Rate that is usually the prime variable of interest, because it reflects the overall rate of metallic corrosion. Corrosion may be directly related to operational parameters, e.g., temperatures, flow, chemical composition. |
| Pitting Factor (PF) | Ratio of the depth of the deepest pit (point or small area, that takes the form of cavities) resulting from corrosion divided by the average penetration as calculated from weight loss. It is a measure of the overall stability of the corrosion process obtained from a measurement of the intrinsic current noise of the working electrode and comparing this measurement to the general corrosion obtained from the LPR measurement. |
| Dynamic B value | Corrosion constant also known as Stern–Geary constant. It is an essential part of the corrosion rate calculation that is directly proportional to the corrosion rate value. It represents a correction factor constant determined by the mechanism/kinetics of the corrosion process. In a dynamic process the B value is not constant. The knowledge of the B value enables to refine the LPR-generated corrosion rate estimation, since the uncertainty regarding the standard (default) B value is removed. The B value is directly related to the mechanistic properties of the component anodic and cathodic corrosion processes. |
| Corrosion mechanism indicator (CMI) | The CMI is a qualitative indicator of a surface film presence. If there is no film and only corrosion is present, the CMI will have an intermediate value. Inorganic scale, or thick passive oxide films with little or no conductivity, will show a low CMI value. |

The experiment time length was set to 96 h on the non-standard electrodes made of AISI 1010 carbon steel of $\rho = 7.86 \text{ g cm}^{-3}$ density. A series of corrosion tests were carried out maintaining the process temperature in the range of 95 °C, 180–190 °C, and 230–240 °C with the pure sulfolane [17,21]. During the experiments with the addition of oxygen, air was introduced for 3 days under the surface of the sulfolane solution in appropriate quantities. The influence of chlorides (50 ppm) on the steel corrosion was examined as well. After each experiment, the system was cooled and disassembled and the electrodes were put into the dryer for 1 h. After 10 min of cooling, electrodes were weighed and then etched to remove corrosive products. The etching mixture was made with 100 cm³ of fuming HCl acid (38%), 5 g of SnCl₂, and 2 g of Sb₂O₃ mixed in an ultrasound bath for 15 min. The electrodes were immersed in 50 cm³ of the mixture for 5 min. After etching, the electrodes were placed in the dryer for half an hour and then weighed three times after cooling. The whole procedure was repeated three times. The etching and calculation of the mass loss was carried out after each change in the parameters of the experiment.

A detailed description of each of the conducted experiments (see Scheme 1) is beyond the scope of this paper; therefore, we focused on the introduction of the selected water case study. It is expected that increasing water concentration in sulfolane will enable better ionic transfer between surface corrosion cells and hence may accelerate corrosion rate.



Scheme 1. Schematic design of experiments.

2.3. Surface Corrosion Evaluation

Assessment of corrosive damage of AISI 1010 carbon steel was carried out on the samples S1–S5 (see Table 2).

Table 2. Description of the analyzed AISI 1010 carbon steel samples in sulfolane-containing fluids.

| Shape | Material | Temperature | Electrode | Surface Corrosion Sampling |
|---|------------------------|-------------|-----------|--|
| 3 × flat coupon electrode 89 mm × 20 mm × 2 mm | AISI 1010 carbon steel | 95 °C | S1 | The corrosion test and etching |
| | | | S2 | The corrosion test with the addition of 1 vol.% of water and etching |
| | | | S3 | The corrosion test with the addition of 2 vol.% of water and etching |
| | | | S4 | The corrosion test with the addition of 3 vol.% of water and etching |
| | | | S5 | The corrosion test without etching of corrosion products |

Electrochemical corrosion studies were conducted in a three-electrode system in sulfolane at 25 °C using the E_{OC} method and potentiodynamic polarization curves. The sample under study was the working electrode with a geometric surface area of 8 cm². Counter electrode was a Pt foil. All values of the potential were measured relative to the reference electrode in the form of saturated calomel

electrode (SCE) connected to the sulfolane using Luggin capillary set at a distance of 2 mm from the cathode surface. Electrochemical studies were carried out using a computer-controlled electrochemical system ECO CHEMIE Autolab/PGSTAT12. The E_{OC} was stabilized for 120 min. Then the polarization curve of $\log |j| = f(E)$ in a narrow range of potentials corresponding to the cathode/anodic transition was recorded at the polarization rate of the electrode $v = 1 \text{ mV s}^{-1}$. The obtained curve was the basis for determination of the parameters of corrosion resistance of the tested samples such as corrosion potential (E_{cor}), corrosion current density (j_{cor}), anodic (b_a), and cathodic (b_c) Tafel slopes, respectively. Stern–Geary constant (B), polarization resistance (R_p), corrosion rate (CR) at the E_{cor} and ohmic drop, were calculated according to ASTM G102-89(2015)e1: Standard Practice for Calculation of Corrosion Rates and Related Information from Electrochemical Measurements. The B constant was calculated according to the following equation:

$$B = \frac{b_a \cdot b_c}{2.303(b_a + b_c)} \quad (2)$$

The R_p was calculated from the corrosion current density and the B constant as follows:

$$j_{cor} = \frac{B}{R_p} \quad (3)$$

The corrosion rate calculations in terms of penetration rate were carried out based on the following equation:

$$CR = K_1 \frac{j_{cor}}{\rho} EW, \quad (4)$$

where CR is given in mpy, j_{cor} in $\mu\text{A cm}^{-2}$, $K_1 = 0.1288$ in mpy g $\mu\text{A}^{-1} \text{cm}^{-1}$, ρ in g cm^{-3} , and the equivalent weight (EW) for iron (valence 2) equal to 27.923 was considered dimensionless. In these calculations it was assumed that the process of oxidation is uniform and does not occur selectively to any component of the alloy.

The measurement of conductivity of the sulfolane at 25 °C was performed using the CC-505 Laboratory Conductometer (ELMETRON). Anodic polarization curves were registered starting at 150 mV negative to the E_{OC} ($v = 1 \text{ mV s}^{-1}$) and proceeding in a forward direction through the cathode/anodic transition and continuing on to 4 V.

Surface morphology observations of electrodes following potentiodynamic measurements were carried out by means of a JEOL JSM-6480 Scanning Electron Microscope (SEM, Tokyo, Japan), equipped with an energy dispersive spectroscopy (EDS) system to measure chemical composition locally. The SEM images were converted to a black and white representation with black areas demonstrating surface of the corrosion pits. Then, using a numerical method, the total surface of pits, S_b , and the total area of the image, S_t were determined. The corrosion degree (CD) was calculated according to the following equation:

$$CD = \frac{S_b}{S_t} \cdot 100\%. \quad (5)$$

Contact potential difference (CPD) maps and surface maps of the investigated materials were recorded by means of Scanning Kelvin Probe (SKP) technique using PAR Model 370 Scanning Electrochemical Workstation (Odessa, FL, USA) equipped with a tungsten Kelvin probe (KP) with a diameter of 500 μm [24–28]. The scanning area was $4000 \times 4000 \mu\text{m}^2$ and the distance between the probe and the sample was ca. 100 μm [29,30]. Histograms of the CPD distribution were created by dividing the range of CPD into 25 equal intervals (ΔCPD) and by determining the number of CPD (n_i) lying in the range of each interval. In that way, the probability density function could be approximated by $n_i / \sum_i n_i \Delta CPD$.

3. Results and Discussion

To visualize and interpret the results, two software scripts were implemented in the MATLAB environment for downloading and analyzing data from a text file. Data pre-processing (binning) was used to show more accurately the trends of measured values; the average value was calculated from each 1-h interval. The implemented software scripts and operational configuration of the laboratory-scale equipment were applied to monitor the water content (1, 2, and 3 vol.%) and corrosion parameters such as general corrosion rate (PV—primary variable) expressed in mils per year (mpy), localized corrosion potential (dimensionless Pitting Factor), actual Stern–Geary coefficient—B value (mV)—and Corrosion Mechanism Indicator (CMI A cm^{-2}). It should be emphasized that pure sulfolane used for experiments contained less than 0.2 vol.% of water; however, it was of interest to analyze the impact of water content on AISI 1010 carbon steel corrosion processes. As under extreme experimental conditions (temperature $>230\text{ }^{\circ}\text{C}$) water would evaporate, we decided to conduct our experiments at temperature approx. $95\text{ }^{\circ}\text{C}$. Initial attempts to quantify the impact of impurities (water content) on AISI 1010 carbon steel corrosion in sulfolane solvent and relevant results are detailed below.

3.1. Pilot Study of Sulfolane-Induced Corrosion

Surprisingly, the general corrosion rate did not increase with the amount of water in sulfolane solution; however, some trends were easily observed. It is evident that in the first 15 h of each experiment the average PV parameter was increased and subsequently stabilized with approx. 0.2 mpy fluctuations, as illustrated in Figure 3a.

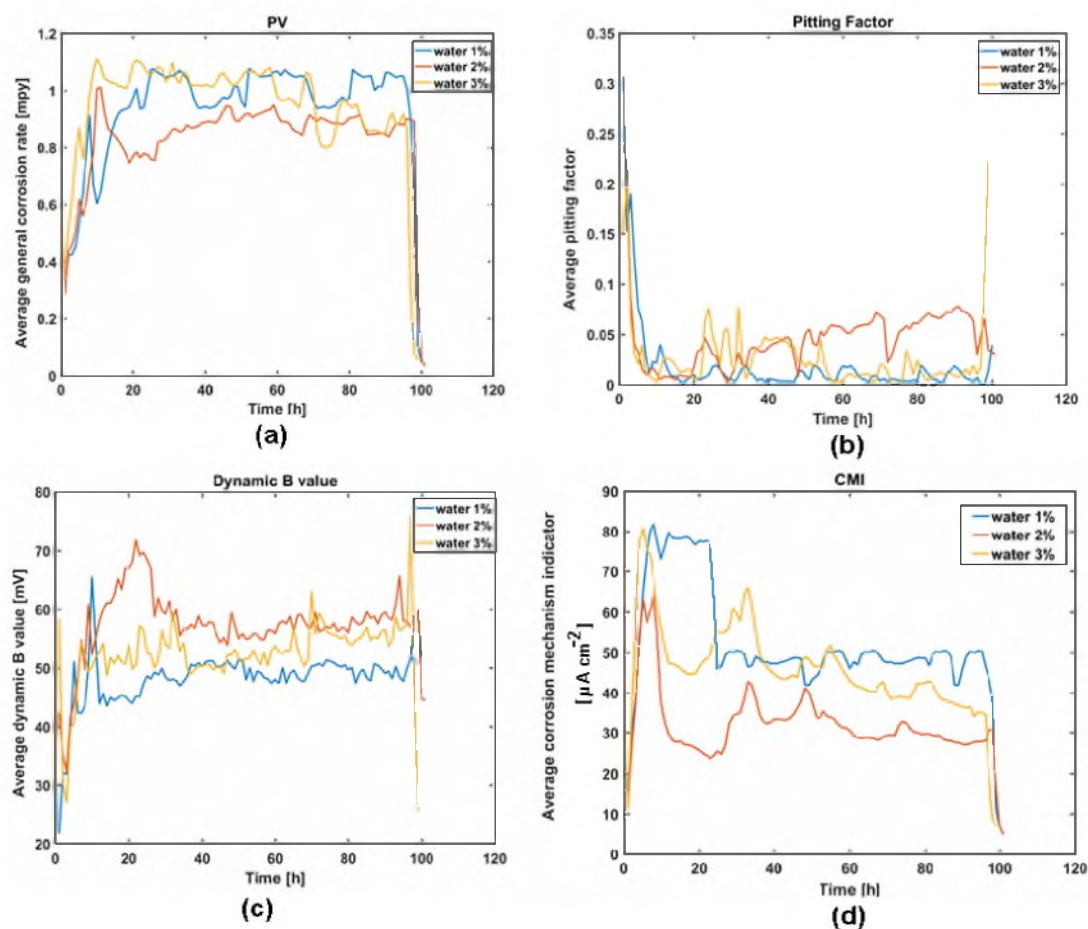


Figure 3. General corrosion rate (a), pitting factor (b), dynamic B value (c), and corrosion mechanism indicator (d) measured in sulfolane solutions with the addition of 1, 2, and 3 vol.% of water at $95\text{ }^{\circ}\text{C}$.

We confirmed some earlier general correlations between water concentration and sulfolane corrosivity, where water above concentration of 3% was reported to accelerate sulfolane degradation and production of acidic corrodents [16,17]. It should be emphasized that the highest corrosivity recorded at 3% water concentration was still at an acceptable level. Moreover, the observed water-sulfolane trends were relatively stable and showed approximately the same variations over the experiment duration. General corrosion remained the dominant type of damage, irrespective of water concentration that was manifested by low levels of the Pitting Factor parameter, as depicted in Figure 3b. For all experiments with water-containing sulfolane the localized corrosion potential, expressed by Pitting Factor, was at very low level ($PF \ll 0.1$). It confirmed uniform corrosion of electrodes without macroscopic indications of pits. In other words, water concentration (1%–3% volume range) did not exert impact on localized corrosion. After initial peaks all trends of the PF parameter were stabilized below 0.1 level indicating domination of the general corrosion mechanism for all considered sulfolane-water configurations. The B value (see Figure 3c) was quite stable during the experiments irrespective of water content; however, the presence of water (ca. 1 vol.%, at 95 °C), generated the lowest level of corrosion. Stability of high dynamic B value during long-term experiment can be related to the passive state of AISI 1010 carbon steel in water-containing sulfolane solutions. The CMI parameter (related to surface capacitance) was noticeably below $80 \mu\text{A cm}^{-2}$, which indicated absence of any significant deposition processes. After the initial fluctuations the CMI parameter for the experiments with water addition did not exceed $50 \mu\text{A cm}^{-2}$ (see Figure 3d), which means that no surface layer was formed during the measurement. On the other hand, under conditions with extremely low corrosion current values, CMI may not be used as a reliable indicator of surface-occurring processes.

An interesting observation was made regarding sulfolane color during the experiments in the sulfolane-water system. The more water in the solution, the more black sediment was observed. It seems a bit surprising since all experiments were performed at about 95 °C, that is far below sulfolane decomposition temperature (200–230 °C). Apparently, presence of water accelerates decomposition reactions, even at relatively low temperatures, causing more suspended solids but also increasing the corrosion level.

3.2. Electrochemical Methods for Corrosion Assessment

The open circuit potentials for the AISI 1010 carbon steel electrodes studied in sulfolane at 25 °C for 120 min following the experiment at 95 °C are dependent on the surface treatment and water content in sulfolane solution (see Figure 4). It can be observed that the stable value of open circuit potential registered for S1 electrode, which was examined previously in pure sulfolane at 95 °C and etched in the mixture of HCl, SnCl_2 , and Sb_2O_3 in order to determine the mass loss by gravimetric method ($E_{\text{OC}} = -7 \text{ mV}$), are close to the E_{OC} value obtained for S2 electrode after the experiment in sulfolane with the addition of 1 vol.% of water at 95 °C and etching ($E_{\text{OC}} = 0 \text{ mV}$) and S3 electrode tested before in sulfolane with the addition of 2 vol.% of water at 95 °C and etched ($E_{\text{OC}} = -13 \text{ mV}$). The ionic-electron equilibrium at the electrode/electrolyte interface for S4 electrode examined initially in sulfolane with the addition of 3 vol.% of water at 95 °C and subjected to etching, was attained at the most negative potential among all tested electrodes ($E_{\text{OC}} = -178 \text{ mV}$). It should be noted that the etching procedure can influence the surface state of the investigated electrodes by passivation due to possibility of embedding of ingredients of the etching mixture into the surface. For the S5 electrode after the experiment in sulfolane at 95 °C and without etching, the E_{OC} was stabilized at a relatively low potential (-100 mV). It can suggest that in the latter case the corrosion products formed on the electrode surface during the experiment at 95 °C show poor protection properties. In Figure 4 one can observe strong fluctuations of potential for S2–4 electrodes examined in sulfolane containing water addition, which may probably be caused by breakdown of the passive layer and its repassivation, which occurs at the open circuit potential conditions and leads to the formation of metastable pits. The stabilized values of the E_{OC} from Figure 4 can be treated as approximate values of the E_{cor} for the AISI 1010 carbon steel electrodes in pure sulfolane at 25 °C.

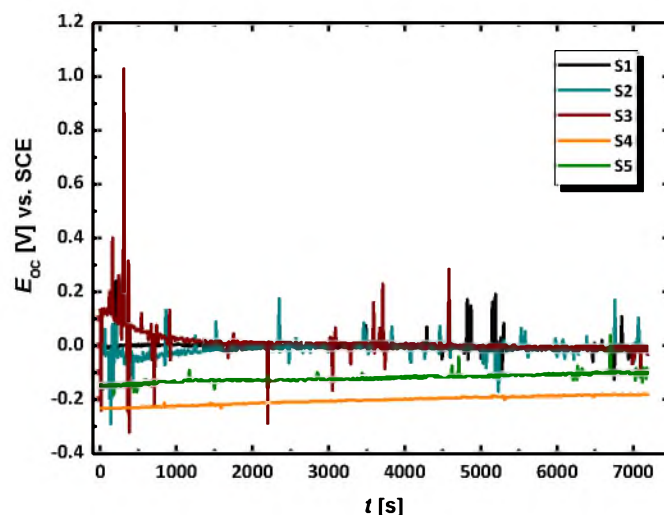


Figure 4. Open circuit potential for the AISI 1010 carbon steel electrode in sulfolane at 25 °C for S1 electrode after the experiment in pure sulfolane at 95 °C and etching; S2 electrode after the experiment in sulfolane with the addition of 1 vol.% of water at 95 °C and etching; S3 electrode after the experiment in sulfolane with the addition of 2 vol.% of water at 95 °C and etching; S4 electrode after the experiment in sulfolane with the addition of 3 vol.% of water at 95 °C and etching; and S5 electrode after the experiment in sulfolane at 95 °C and without etching of corrosion products.

The polarization curves registered in a narrow range of potentials relative to the stabilized E_{OC} value are shown in Figure 5. Experimental Tafel plots with raw data are presented using continuous lines. Dash dotted line denotes the data fitted using the Butler–Volmer (B-V) equation after prior compensation of the ohmic drop [31].

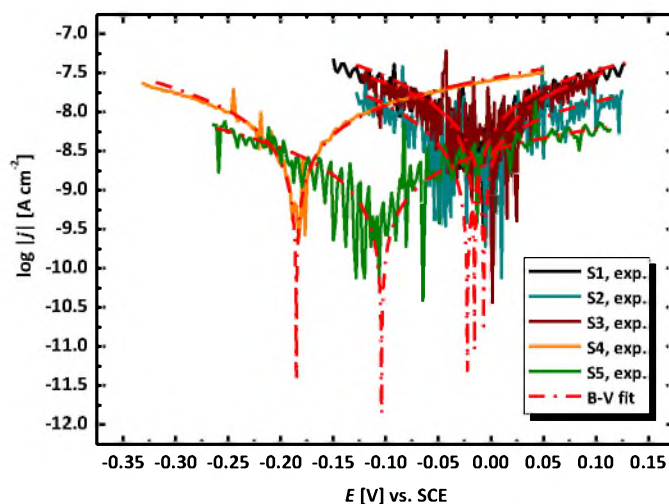


Figure 5. Tafel plots for the AISI 1010 carbon steel electrode in sulfolane at 25 °C showing experimental raw data (continuous line) and fitted data using the Butler–Volmer equation (dash dotted line) after prior compensation of the ohmic drop. S1-electrode after the experiment in pure sulfolane at 95 °C and etching, S2-electrode after the experiment in sulfolane with the addition of 1 vol.% of water at 95 °C and etching, S3-electrode after the experiment in sulfolane with the addition of 2 vol.% of water at 95 °C and etching, S4-electrode after the experiment in sulfolane with the addition of 3 vol.% of water at 95 °C and etching, and S5-electrode after the experiment in sulfolane at 95 °C and without etching of corrosion products.

Determination of the corrosion resistance parameters for the AISI 1010 carbon steel electrodes in sulfolane at 25 °C based on the experimental raw data shown in Figure 5 was practically impossible

due to the low conductivity of sulfolane, which was only $0.35 \mu\text{S cm}^{-1}$. Based on this parameter, the sulfolane resistivity was determined to be of $2.86 \text{ M}\Omega \text{ cm}$. The solution resistance (R_s) was calculated as a product of the electrolyte resistivity and the distance between the specimen electrode and the Luggin capillary tip. The R_s was equal to $0.57 \text{ M}\Omega \text{ cm}^2$. Such a high value of the R_s causes that even small currents can lead to large errors in the potential of the potentiodynamic measurements. Therefore, the impact of ohmic drop in experiments performed in low conductivity sulfolane is significant. For this reason, the ohmic drop compensation was applied, after which the shift of potentials on the curves $\log |j| = f(E)$ shown in Figure 5 towards more positive potentials was observed. Then, the Tafel plots with the compensated ohmic drop were fitted using a numerical method by means of the B-V equation used in the following form [28]:

$$j = j_{\text{cor}} \left\{ \exp \left[\frac{2.303(E - E_{\text{cor}})}{b_a} \right] - \exp \left[-\frac{2.303(E - E_{\text{cor}})}{b_c} \right] \right\} \quad (6)$$

where j is electrode current density in A cm^{-2} , E is electrode potential in V, j_{cor} is corrosion current density in A cm^{-2} , E_{cor} is corrosion potential in V, b_a is anodic Tafel slope in V dec^{-1} , and b_c denotes cathodic Tafel slope in V dec^{-1} [32]. The parameters of Equation (6) were fitted to the experimentally registered dependencies $j = f(E)$ presented in Figure 5 and the values of E_{cor} , j_{cor} , b_a , and b_c were determined and are presented in Table 3. It should be noted that the quality of the B-V fitting was very good. The R^2 values were in the 0.990–0.999 range.

Table 3. The parameters of corrosion resistance for the AISI 1010 electrodes in sulfolane at 25 °C determined based on analysis of the Tafel plots shown in Figure 5 and according to ASTM G102-89(2015)e1: Standard Practice for Calculation of Corrosion Rates and Related Information from Electrochemical Measurements.

| Electrode No. | E_{cor} (V) | j_{cor} (A cm^{-2}) | b_a (V dec^{-1}) | b_c (V dec^{-1}) | B (V) | R_p (cm^2) | CR at E_{cor} (mpy) |
|---------------|----------------------------------|--|-------------------------------|-------------------------------|---------|-------------------------|------------------------------|
| S1 | $-0.016 \pm 5.20 \times 10^{-4}$ | $3.10 \times 10^{-8} \pm 4.40 \times 10^{-9}$ | 0.562 ± 0.084 | 0.398 ± 0.048 | 0.101 | 3.26×10^6 | 0.014 |
| S2 | $-0.022 \pm 5.54 \times 10^{-4}$ | $1.16 \times 10^{-8} \pm 1.59 \times 10^{-9}$ | 0.626 ± 0.111 | 0.298 ± 0.031 | 0.088 | 7.56×10^6 | 0.005 |
| S3 | $-0.007 \pm 7.76 \times 10^{-4}$ | $2.92 \times 10^{-8} \pm 1.21 \times 10^{-8}$ | 0.478 ± 0.168 | 0.584 ± 0.268 | 0.114 | 3.91×10^6 | 0.013 |
| S4 | $-0.185 \pm 4.98 \times 10^{-4}$ | $1.46 \times 10^{-8} \pm 6.45 \times 10^{-10}$ | 0.548 ± 0.021 | 0.387 ± 0.016 | 0.098 | 6.75×10^6 | 0.007 |
| S5 | $-0.104 \pm 3.64 \times 10^{-4}$ | $4.21 \times 10^{-9} \pm 2.30 \times 10^{-10}$ | 0.777 ± 0.046 | 0.485 ± 0.022 | 0.130 | 3.08×10^7 | 0.002 |

Corrosion potential is widely recognized as a parameter allowing initial assessment of corrosion properties of metals and alloys. This parameter allows to predict when the destructive processes will start in the tested material in a given corrosive environment. The determined E_{cor} values that correspond to the minima on polarization curves of $\log |j| = f(E)$ registered in the range of potentials close to the potential of the open circuit in Figure 5 indicate that electrode S4 has the lowest corrosion resistance in sulfolane at 25 °C (Table 3). This means that the addition of 3 vol.% of water to sulfolane at 95 °C caused the greatest acceleration of the corrosion process of AISI 1010 carbon steel due to increased electrolyte conductivity. Additionally, the lowest E_{cor} value equal to -0.185 V among all tested electrodes could be affected by the process of etching corrosion products and related changes in the surface morphology and the surface chemical composition of the S4 electrode.

The determined values of j_{cor} are directly proportional to the rate of electrochemical corrosion occurring, but they cannot be treated as a kinetic parameter for the comparative assessment of the corrosion resistance of the tested material (Table 3). All average values of corrosion current density

for tested electrodes do not exceed 31 nA cm^{-2} . At the same time, the smallest average j_{cor} value of approx. 4 nA cm^{-2} is observed for the S5 electrode, which before the potentiodynamic measurements in sulfolane at 25°C was subjected to the experiment in pure sulfolane at 95°C and the corrosion products were not removed from its surface. The obtained results may indicate that the present film of corrosion products on the surface of the S5 electrode is compact and exhibits protective properties, and the rate of its dissolution is slower than in the case of passive layers formed on the surface of AISI 1010 carbon steel during etching.

From the obtained Tafel slope values b_a and b_c one can draw conclusions about the mechanism of the electrode processes that are taking place (Table 3). The anodic process is the process of dissolving the alloy component. It can therefore be hypothesized that the occurring process is the dissolution of iron in accordance with the reaction:



The cathodic process may be the reduction of hydrogen ions according to the equation:



It should be noted that in all cases the electrodes tested, with the exception of the S3 electrode, b_a has higher values than b_c , which means that the kinetics of the anode process is faster compared to the cathodic reaction rate. The reverse trend for the S3 electrode may result from the inhomogeneity of the electrode surface after etching.

From known Tafel slopes the Stern–Geary constants were calculated according to Equation (2) where both cathodic and anodic reactions were activation-controlled, which was confirmed by the presence of distinct linear regions near the corrosion potential on the Tafel plots in Figure 5. One can see that high B values in all studied cases indicate the passive state of the tested electrodes (Table 3).

The next determined parameter characterizing the AISI 1010 carbon steel resistance to electrochemical corrosion in sulfolane at 25°C is the polarization resistance (Table 3). The average R_p values for electrodes subjected to prior tests at 95°C in sulfolane without and with the addition of water (1–3 vol.%) and then etched, are high in the order of a few $\text{M}\Omega \text{ cm}^2$. However, the highest polarization resistance of approx. $31 \text{ M}\Omega \text{ cm}^2$ was determined in the case of the S5 electrode, from which surface the layer of corrosion products with strong barrier properties has not been removed. The calculated values of the CR at E_{cor} are presented in Table 3 and confirm the corrosion behavior of the tested electrodes, which was described using the calculated parameters j_{cor} and R_p . The CR is an important quantitative parameter that allows to compare the corrosion properties of metals and alloys. Analyzing the calculated CR values for AISI 1010 carbon steel electrodes in sulfolane at 25°C , it can be concluded that corrosion processes occur with the smallest intensity in the case of the S5 electrode, for which the penetration rate is 0.002 mpy .

Anodic polarization curves for the tested electrodes presented in Figure 6 reveal no typical plateau on the anodic branches corresponding to metal passivation/transpassivation. In the whole range of the anodic potentials studied the increase in anodic current density is visible with the increasing potential value; this is consistent with thermodynamic predictions, i.e., the higher the potential of the electrode the higher the current density recorded. However, it should be added that in the potential range of up to 4 V the tested materials are in the passive area and on the passive surface of the electrodes pits are formed. The anodic branch of the polarization curves show pit instability on the surface as current spikes.

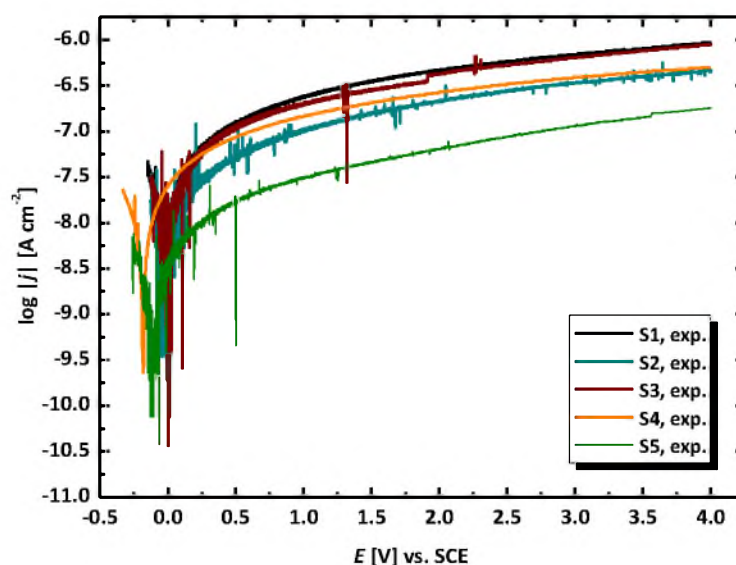


Figure 6. Anodic polarization curves for the AISI 1010 carbon steel electrode in sulfolane at 25 °C showing experimental raw data. S1-electrode after the experiment in pure sulfolane at 95 °C and etching, S2-electrode after the experiment in sulfolane with the addition of 1 vol.% of water at 95 °C and etching, S3-electrode after the experiment in sulfolane with the addition of 2 vol.% of water at 95 °C and etching, S4-electrode after the experiment in sulfolane with the addition of 3 vol.% of water at 95 °C and etching, and S5-electrode after the experiment in sulfolane at 95 °C and without etching of corrosion products.

3.3. Surface Corrosion Scanning

Assessment of the corrosion degree of AISI 1010 carbon steel electrodes subjected to the potentiodynamic measurements was performed using sample surface images obtained by SEM with the conversion to black and white, as illustrated in Figure 7.

It was determined that the degree of corrosion for the AISI 1010 carbon steel just after the experiment in sulfolane at 95 °C without etching was low ($CD = 3\%$), as illustrated in Figure 7a. Only a slightly higher value ($CD = 4\%$) was found for the sample after the experiment in sulfolane at 95 °C and etched, as shown in Figure 7c. However, in both cases the degree of corrosion strongly increased after the potentiodynamic tests up to $CD = 20\%$ (Figure 7b) and $CD = 30\%$ (Figure 7d), respectively.

The SEM observation of the microstructure of the AISI 1010 carbon steel without (see Figure 8 and with etching (see Figure 9) after the experiment at 95 °C and subjected to the potentiodynamic test in sulfolane at 95 °C reveals the presence of numerous spherical pits of various sizes. Figure 8; Figure 9 also contain the corresponding maps of the distribution of chemical elements on the scanned surface. Each map is represented in a different color which allows extracting the location of Fe and C elements originating from the Fe-C alloy and location of Sn, Sb, and Cl elements present on the surface due to etching. The maps show that all elements are homogeneously distributed in the investigated micro-regions; however, Fe in the areas corresponding to pits is present in a significantly lower amount due to corrosion process.

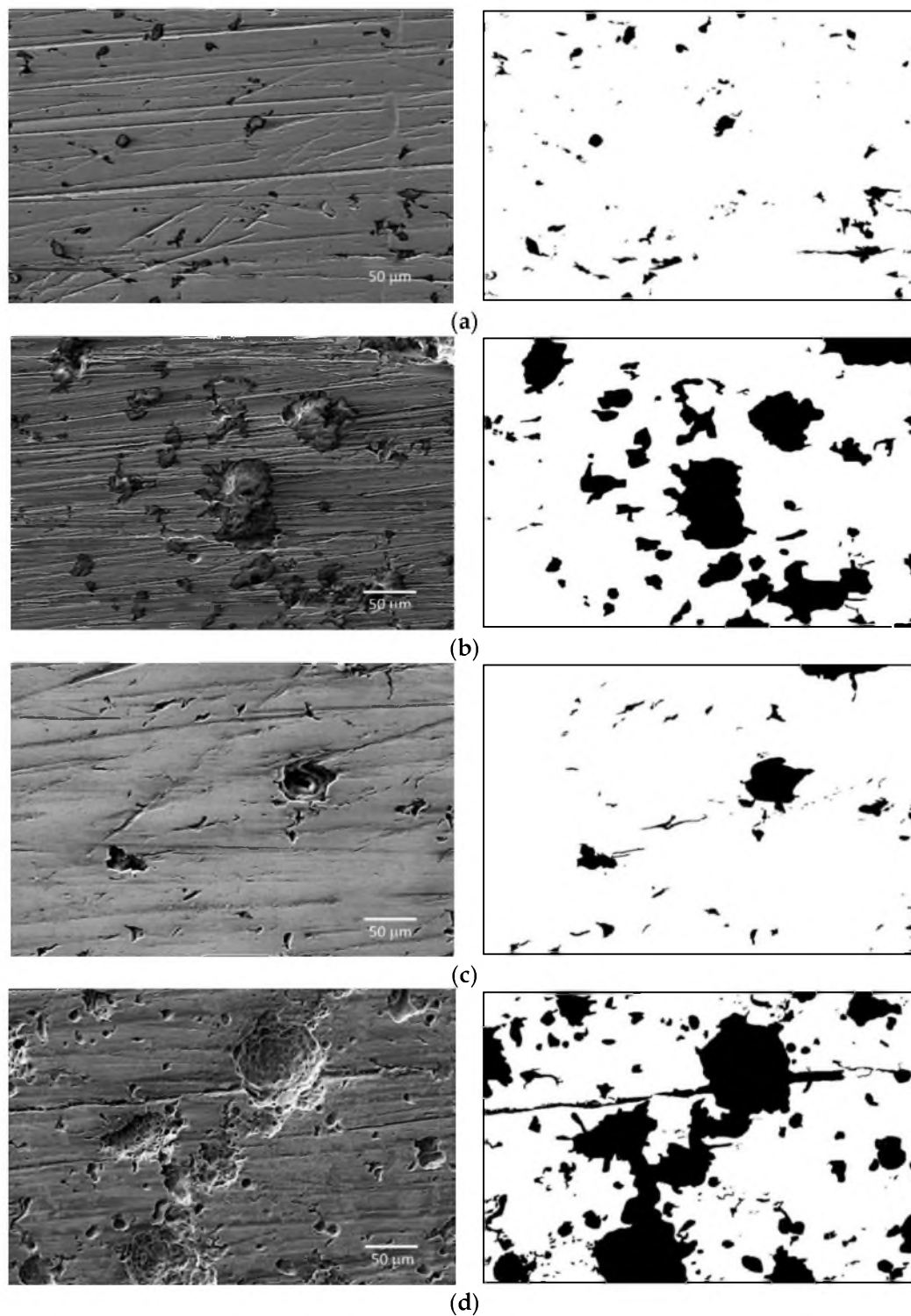


Figure 7. Exemplary SEM image (on the left) with the corresponding conversion to black and white (on the right) for the AISI 1010 carbon steel after the experiment in sulfolane at 95 °C without etching before (a) and after (b) potentiodynamic test; after the experiment in sulfolane at 95 °C with etching before (c) and after (d) potentiodynamic test (see Figure 6).

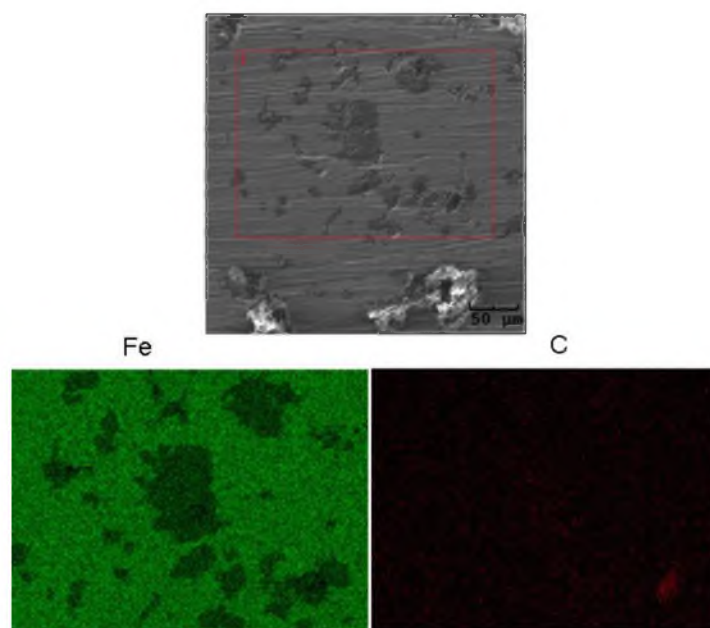


Figure 8. SEM image of the AISI 1010 carbon steel surface after the experiment in sulfolane at 95 °C without etching and the potentiodynamic test: on-top general view of the material with a selected micro-region and with the corresponding energy dispersion spectroscopy (EDS) map of Fe and C element distribution.

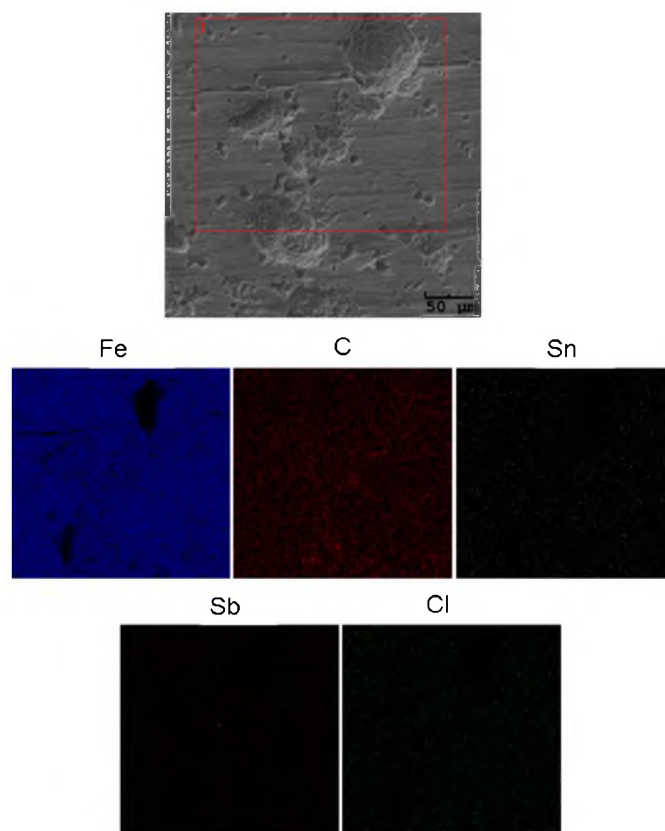


Figure 9. SEM image of the AISI 1010 carbon steel surface after the experiment in sulfolane at 95 °C and etching, and then the potentiodynamic test: on-top general view of the material with a selected micro-region, and with the corresponding EDS map of Fe, C, Sn, Sb, and Cl element distribution.

A micro-analytical EDS technique conventionally used in SEM was also applied to locally determine chemical elements in the tested samples. The EDS spectra were collected from different locations on a homogeneous specimen with each single scan area of $10 \times 10 \mu\text{m}^2$. A representative energy dispersive spectrum for the AISI 1010 carbon steel surface after the experiment in sulfolane at 95°C without etching and subjected to the potentiodynamic test is presented in Figure 10. Presence of characteristic peaks from Fe and C components of the AISI 1010 carbon steel is observed in Figure 10.

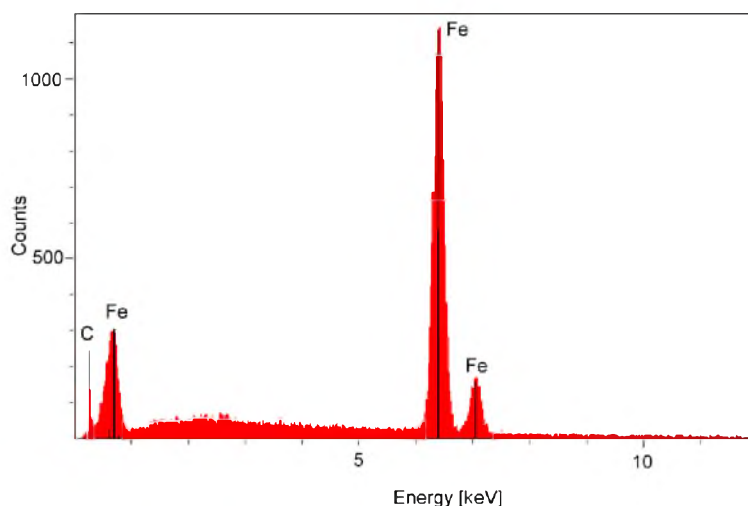


Figure 10. Energy dispersive spectrum in the micro-region of the AISI 1010 carbon steel surface after the experiment in sulfolane at 95°C without etching and subjected to the potentiodynamic test.

In the EDS spectrogram for the AISI 1010 carbon steel surface after the experiment in sulfolane at 95°C , etched, and subjected to the potentiodynamic test (Figure 11), besides the spectral lines from alloying elements (Fe, C) some additional spectral lines from elements as Sn, Sb, and Cl are present which come from the etching solution.

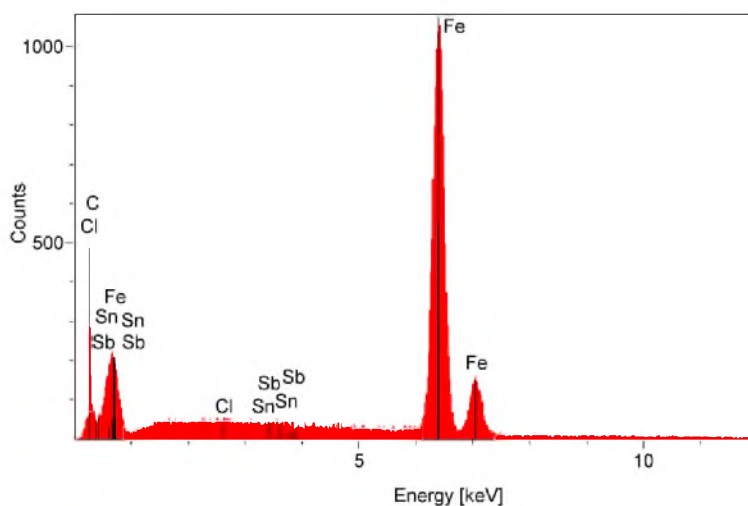
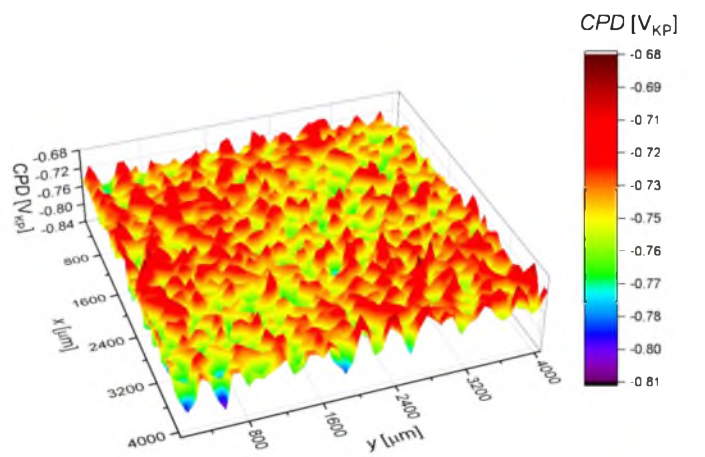
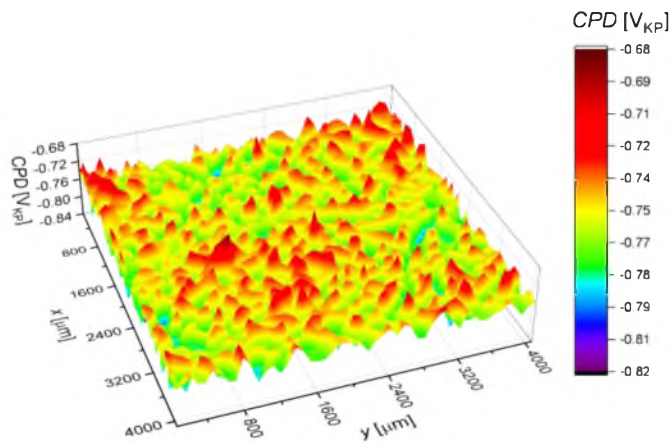


Figure 11. Energy dispersive spectrum in the micro-region of the AISI 1010 carbon steel surface after the experiment in sulfolane at 95°C , etched, and subjected to the potentiodynamic test.

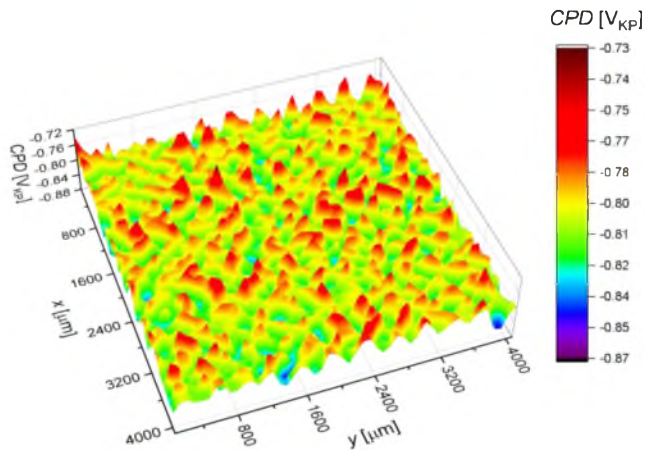
The contact potential difference maps (Figure 12) and corresponding histograms (Figure 13) were determined for the studied materials. Approximation of the obtained histograms by the continuous Gaussian function allows evaluating parameters that describe quantitatively the surface properties, i.e., average (CPD_{av}) and root mean square (CPD_q) summarized in Table 4.



(a)



(b)



(c)

Figure 12. Cont.

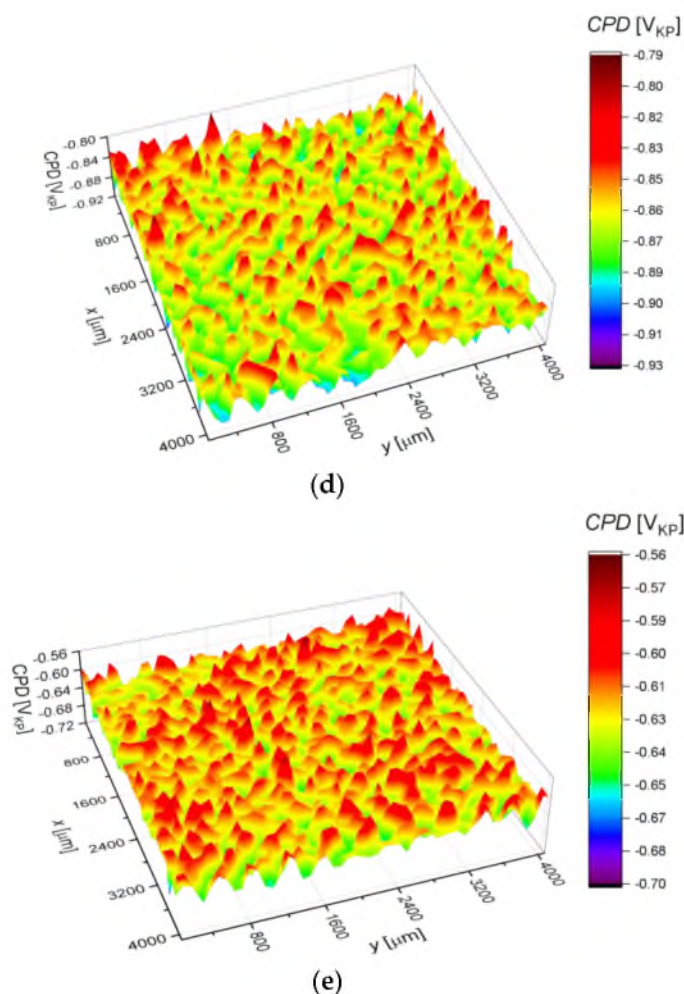


Figure 12. The CPD maps determined for the AISI 1010 carbon steel after the experiment in sulfolane at 95 °C and etching (a); the experiment in sulfolane with the addition of 1 vol.% of water at 95 °C and etching (b); the experiment in sulfolane with the addition of 2 vol.% of water at 95 °C and etching (c); the experiment in sulfolane with the addition of 3 vol.% of water at 95 °C and etching (d); after the experiment in sulfolane at 95 °C without etching (e).

Table 4. Statistical parameters obtained for the contact potential difference (CPD) maps of the AISI 1010 carbon steel after the experiment in sulfolane at 95 °C and etching (S1); the experiment in sulfolane with the addition of 1 vol.% of water at 95 °C and etching (S2); the experiment in sulfolane with the addition of 2 vol.% of water at 95 °C and etching (S3); the experiment in sulfolane with the addition of 3 vol.% of water at 95 °C and etching (S4); and after the experiment in sulfolane at 95 °C without etching (S5); indexes: av and q refer to average and root mean square value; V_{KP} is the voltage measured in relation to the Kelvin probe.

| Parameter | S1 | S2 | S3 | S4 | S5 |
|---------------------------------------|-----------|-----------|-----------|-----------|-----------|
| CPD _{av} (mV _{KP}) | −743.7(4) | −759.1(4) | −805.1(4) | −866.7(2) | −628.3(4) |
| CPD _q (mV _{KP}) | 17.8(1) | 18.3(9) | 18.7(9) | 19.2(7) | 17.5(1) |

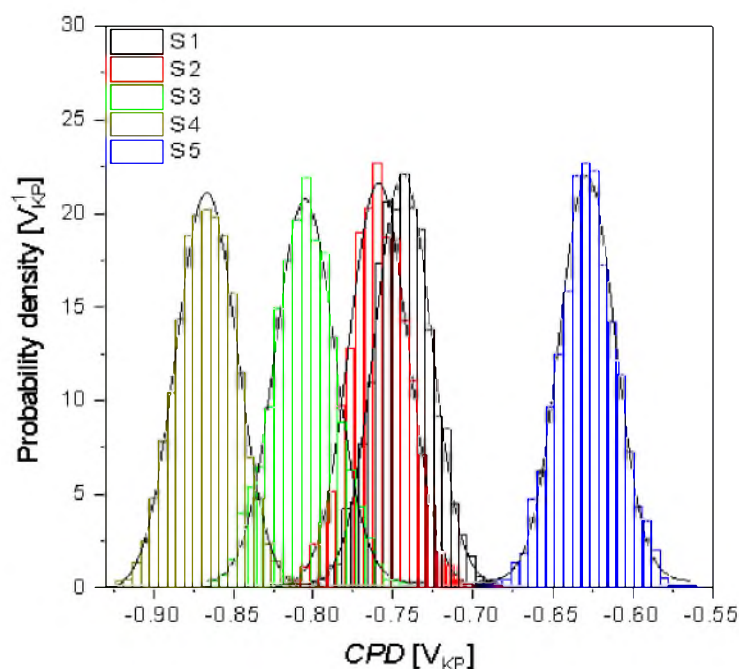


Figure 13. The CPD histograms determined for the AISI 1010 carbon steel after the experiment in sulfolane at 95 °C and etching (S1); the experiment in sulfolane with the addition of 1 vol.% of water at 95 °C and etching (S2); the experiment in sulfolane with the addition of 2 vol.% of water at 95 °C and etching (S3); the experiment in sulfolane with the addition of 3 vol.% of water at 95 °C and etching (S4); the experiment in sulfolane at 95 °C without etching (S5); solid lines—fit of the Gaussian distribution.

It was found that the AISI 1010 carbon steel after the experiment in sulfolane at 95 °C and etching (Figure 12a) is characterized by the higher value of CPD_{av} of ca. -744 mV_{KP} in comparison with the tested samples: after the experiment in sulfolane with the addition of 1 vol.% of water at 95 °C and etching for which CPD_{av} is ca. -759 mV_{KP} (Figure 12b), after the experiment in sulfolane with the addition of 2 vol.% of water at 95 °C and etching for which CPD_{av} is ca. -805 mV_{KP} (Figure 12c), and after the experiment in sulfolane with the addition of 3 vol.% of water at 95 °C and etching with the CPD_{av} of ca. -867 mV_{KP} (Figure 12d). The AISI 1010 carbon steel after the experiment in sulfolane at 95 °C without etching (Figure 12e) is characterized by the highest CPD_{av} value (ca. -628 mV_{KP}). This result may be related to the decreased porosity and/or roughness of the surface in comparison with the protective film present on the etched samples. It should also be noted that dispersion of CPD values around the mean (represented by CPD_q) is the smallest for the S5 sample without etching and equals ca. 17.5 mV_{KP} (Table 4). This means that the corresponding sample shows the most homogeneous surface of all the samples tested.

Figure 14 shows an exemplary surface topography map obtained for the AISI 1010 carbon steel following the experiment in sulfolane at 95 °C and etching. Statistical analysis of the obtained maps allows determining parameters that describe quantitatively the surface roughness, i.e., root mean square roughness (S_q), maximum peak height (S_p), and maximum pit depth (S_v).

It was found that for the AISI 1010 carbon steel after the experiment in sulfolane at 95 °C and etching, pits of various diameters and depths were found which is in accordance with the SEM results (see Figure 7c). It was estimated that the diameter of pits changes from ca. 300 to 550 μm . Moreover, the statistical results obtained (i.e., $S_q = 2.0 \text{ }\mu\text{m}$, $S_p = 5.5 \text{ }\mu\text{m}$, and $S_v = 11.1 \text{ }\mu\text{m}$) indicate large fluctuation in the heights of peaks and valleys and that the largest pits are about 11 μm deep.

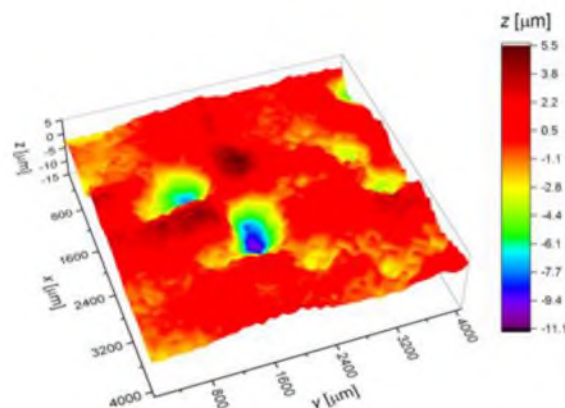


Figure 14. Topography map determined for the AISI 1010 carbon steel after the experiment in sulfolane at 95 °C and etching.

4. Conclusions

1. The real-time corrosion monitoring with the metal surface mapping procedures were combined together in the pilot-case workflow for the exhaustive assessment of the sulfolane corrosive potential against AISI 1010 carbon steel. Several aspects of corrosion evaluation of the general and localized corrosion modes were examined using a dedicated testing vessel (our own design).
2. In fact, a noticeable influence of water (even at low temperature) on sulfolane corrosivity was observed; an increase in water concentration accelerates sulfolane degradation, as indicated by elevated corrosion rate and an increase in the suspended dark deposits. On the other hand, no detectable impact on carbon steel localized corrosion propensity was noted in the water-sulfolane mixtures.
3. The evaluation of the corrosion resistance of AISI 1010 carbon steel after the experiment in sulfolane with the addition of 1–3 vol.% of water at 95 °C in the absence and in the presence of the layer of corrosion products was conducted in pure sulfolane at 25 °C using the open circuit potential method and the potentiodynamic measurements. The estimation of the corrosion rate, polarization resistance, and Stern–Geary constant were made according to the ASTM G102 - 89(2015)e1. Based on the determined parameters of the corrosion resistance it was noticed that the increase in the water content (1–3 vol.%) in sulfolane affects the decrease in the corrosion resistance of AISI 1010 carbon steel on uniform and pitting corrosion due to higher conductance of the electrolyte.
4. It was found that the highest corrosion resistance among all tested electrodes revealed the electrode after previous experiment in sulfolane at 95 °C without etching of the layer of corrosion products with barrier properties. The evaluation of the corrosion damage for this electrode revealed the lowest value of the corrosion degree determined using the numerical analysis of sample surface images obtained with SEM, and the highest value of average contact potential difference specified using the scanning Kelvin probe technique.

Author Contributions: Conceptualization, A.B., B.L., V.K., J.K.; Methodology, A.B., B.L., V.K., J.K.; Investigation, A.B., B.L., V.K., J.K.; Formal Analysis, A.B., B.L., V.K., J.K.; Writing-Original Draft Preparation, A.B., B.L., V.K., J.K.; Data Curation, P.D., A.S., N.H.; Article Editing, P.D., A.S., N.H., K.B., S.K., J.J.

Funding: This work was supported by the Slovak Research and Development Agency (APVV-17-0318) and the Slovak Grant Agency for Science (VEGA 1/0787/18).

Acknowledgments: We would like to profoundly acknowledge Honeywell Process Solutions for any help.

Conflicts of Interest: The authors declare no conflict of interest.

References

1. Attaway, H.; Gooding, C.H.; Schmidt, M.G. Biodegradation of BTEX vapors in a silicone membrane bioreactor system. *J. Ind. Microbiol. Biot.* **2001**, *26*, 316–325. [CrossRef]
2. Curtis, L.; Rea, W.; Smith-Willis, P.; Fenyves, E.; Pan, Y. Adverse health effects of outdoor air pollutants. *Environ. Int.* **2006**, *32*, 815–830. [CrossRef] [PubMed]
3. Kasanke, C.P.; Leight, M.B. Factors limiting sulfolane biodegradation in contaminated subarctic aquifer substrate. *PLoS ONE* **2017**, *12*, 1–10. [CrossRef] [PubMed]
4. Jalili, A.H.; Shokouhi, M.; Samani, F.; Hosseini-Jenab, M. Measuring the solubility of CO₂ and H₂S in sulfolane and the density and viscosity of saturated liquid binary mixtures of (sulfolane + CO₂) and (sulfolane + H₂S). *J. Chem. Thermodyn.* **2015**, *85*, 13–25. [CrossRef]
5. Angaji, M.T.; Ghanbarabadi, H.; Gohari, F.K.Z. Optimizations of sulfolane concentration in propose Sulfinol-M solvent instead of MDEA solvent in the refineries of Sarakhs. *J. Nat. Gas Sci. Eng.* **2013**, *15*, 22–26. [CrossRef]
6. Tilstam, U. Sulfolane: A versatile dipolar aprotic solvent. *Org. Process Res. Dev.* **2012**, *16*, 1273–1278. [CrossRef]
7. Brown, V.K.H.; Ferrigan, L.W.; Stevenson, D.E. Acute toxicity and skin irritant properties of sulfolane. *Br. J. Industr. Med.* **1966**, *23*, 302–304. [CrossRef] [PubMed]
8. Zaretskii, M.I.; Rusak, V.V.; Chartov, E.M. Sulfolane and dimethyl sulfoxide as extractants. *Coke Chem.* **2013**, *56*, 266–268. [CrossRef]
9. Zaretskii, M.I.; Rusak, V.V.; Chartov, E.M. Extractive rectification by means of sulfolane in chemical technology: A review. *Coke Chem.* **2011**, *54*, 299–301. [CrossRef]
10. Zaretskii, M.I.; Rusak, V.V.; Chartov, E.M. Sulfolane in liquid extraction: A review. *Coke Chem.* **2011**, *54*, 211–214. [CrossRef]
11. Reaxys. Available online: <https://www.reaxys.com> (accessed on 23 April 2018).
12. U.S. Energy Information Administration. Available online: <https://www.eia.gov> (accessed on 28 May 2019).
13. Wagh, R.B.; Gund, S.H.; Nagarkar, J.M. An eco-friendly oxidation of sulfide compounds. *J. Chem. Sci.* **2016**, *128*, 1321–1325. [CrossRef]
14. European Chemical Agency. Available online: <https://echa.europa.eu/pl/substance-information/-/substanceinfo/100.004.349> (accessed on 9 July 2018).
15. Izadifard, M.; Achari, G.; Langford, C.H. Mineralization of sulfolane in aqueous solutions by Ozone/CaO₂ and Ozone/CaO with potential for field application. *Chemosphere* **2018**, *197*, 525–540. [CrossRef] [PubMed]
16. Mingy, L.; Zhong, J.; Xujiang, S. Cause of equipment corrosion and counter measures in the sulfolane recycling system of aromatics extraction unit. *Pet. Process Petrochem.* **2005**, *36*, 30–33.
17. Kus, S.; Srinivasan, S.; Yap, K.M.; Li, H.; Kozik, V.; Bak, A.; Dybal, P. On-Line, real time electrochemical corrosion monitoring in low conductive fluids–sulfolane aromatic extraction. In Proceedings of the CORROSION 2018, Phoenix, AZ, USA, 15–18 April 2018; pp. 2642–2657.
18. Bosch, R.W.; Hubrecht, J.; Bogaerts, W.F.; Syrett, B.C. Electrochemical frequency modulation: A new electrochemical technique for online corrosion monitoring. *Corrosion* **2001**, *57*, 60–70. [CrossRef]
19. Anderko, A.; Sridhar, N.; Yang, L.T.; Grise, S.L.; Saldanha, B.J.; Dorsey, M.H. Validation of localised corrosion model using real time corrosion monitoring in a chemical plant. *Corros. Eng. Sci. Technol.* **2005**, *40*, 33–42. [CrossRef]
20. Linjewile, T.M.; Valentine, J.; Davis, K.A.; Harding, N.S.; Cox, W.M. Prediction and real-time monitoring techniques for corrosion characterisation in furnaces. *Mater. High Temp.* **2003**, *20*, 175–183. [CrossRef]
21. Bak, A.; Kozik, V.; Dybal, P.; Kus, S.; Swietlicka, A.; Jampilek, J. Sulfolane: Magic extractor or bad actor? Pilot-scale study on solvent corrosion potential. *Sustainability* **2018**, *10*, 3677. [CrossRef]
22. Witzaney, A.M.; Fedorak, P.M. *A Review of the Characteristics, Analyses and Biodegradability of Sulfolane and Alkanolamines Used in Sour Gas Processing*; Department of Biological Sciences, University of Alberta: Edmonton, AB, Canada, 1996.
23. NACE International. Available online: <https://www.nace.org/> (accessed on 19 July 2018).
24. Losiewicz, B.; Popczyk, M.; Szklarska, M.; Smolka, A.; Osak, P.; Budniok, A. Application of the scanning kelvin probe technique for characterization of corrosion interfaces. *Solid State Phenom.* **2015**, *228*, 369–382. [CrossRef]

25. Stroz, A.; Goryczka, T.; Losiewicz, B. Electrochemical formation of self-organized nanotubular oxide layers on niobium (Review). *Curr. Nanosci.* **2019**, *15*, 42–48. [[CrossRef](#)]
26. Losiewicz, B.; Kubisztal, J. Effect of hydrogen electrosorption on corrosion resistance of Pd80Rh20 alloy in sulfuric acid: EIS and LEIS study. *Int. J. Hydrog. Energy* **2018**, *43*, 20004–20010. [[CrossRef](#)]
27. Smolka, A.; Dercz, G.; Rodak, K.; Losiewicz, B. Evaluation of corrosion resistance of nanotubular oxide layers on the ti13zr13nb alloy in physiological saline solution. *Arch. Metall. Mater.* **2015**, *60*, 2681–2686. [[CrossRef](#)]
28. Tahara, A.T.; Kodama, T. Potential distribution measurement in galvanic corrosion of Zn/Fe couple by means of Kelvin probe. *Corros. Sci.* **2000**, *42*, 655–673. [[CrossRef](#)]
29. Kubisztal, J.; Kubisztal, M.; Haneczok, G. Quantitative characterization of material surface—application to Ni + Mo electrolytic composite coatings. *Mater. Charact.* **2016**, *122*, 45–53. [[CrossRef](#)]
30. Kubisztal, J.; Kubisztal, M.; Stach, S.; Haneczok, G. Corrosion resistance of anodic coatings studied by scanning microscopy and electrochemical methods. *Surf. Coat. Tech.* **2018**, *350*, 419–427. [[CrossRef](#)]
31. Bockris, J.; Reddy, A.; Gamboa-Aldeco, M. *Modern Electrochemistry 2A. Fundamentals of Electrodics*, 2nd ed.; Kluwer Academic/Plenum Publishers: New York, NY, USA, 2000; p. 1083.
32. Bard, A.J.; Faulkner, L.R. *Electrochemical Methods. Fundamentals and Applications*, 2nd ed.; Wiley: New York, NY, USA, 2001.



© 2019 by the authors. Licensee MDPI, Basel, Switzerland. This article is an open access article distributed under the terms and conditions of the Creative Commons Attribution (CC BY) license (<http://creativecommons.org/licenses/by/4.0/>).

Article

Water-Induced Corrosion Damage of Carbon Steel in Sulfolane

Julian Kubisztal ^{1,*} , Bożena Łosiewicz ¹ , Paulina Dybał ², Violetta Kozik ² and Andrzej Bąk ^{2,*} 

¹ Institute of Materials Engineering, University of Silesia in Katowice, 75 Pułku Piechoty 1A, 41-500 Chorzów, Poland; bozena.losiewicz@us.edu.pl

² Institute of Chemistry, University of Silesia in Katowice, Szkolna 9, 40-007 Katowice, Poland; pdybal@us.edu.pl (P.D.); violetta.kozik@us.edu.pl (V.K.)

* Correspondence: julian.kubisztal@us.edu.pl (J.K.); andrzej.bak@us.edu.pl (A.B.); Tel.: +48-032-359-1397 (A.B.)

Received: 4 August 2020; Accepted: 2 September 2020; Published: 3 September 2020



Abstract: Sulfolane in contact with water and oxygen forms acidic (by-) products that are major factors in accelerating the corrosion of carbon/stainless steel. In consequence, water-induced corrosion damage can be a serious problem in industrial systems. Hence, the determination of the corrosion resistance of AISI 1010 steel immersed in sulfolane containing 0 to 6 vol.% water was the principal objective of the study. Evaluation of the corrosion resistance of steel electrodes was performed using a potentiodynamic technique and scanning Kelvin probe microscopy. It was observed that the corrosion products layer that formed on the surface of AISI 1010 steel partially protects it against corrosion in sulfolane with a water concentration in the range from 1 vol.% to 4 vol.%. Interestingly, amounts of water above 4 vol.% cause a break-down of the corrosion products layer and deteriorate the corrosion resistance of AISI 1010 steel as well. Moreover, the relationship between the fractal dimension, corrosion degree of the steel surface and water concentration in sulfolane was investigated. The fractal dimension was determined using 2D grayscale images of AISI 1010 steel registered through a scanning electron microscope. It was noticed that both the fractal dimension and the corrosion degree rose with the increased water concentration in sulfolane.

Keywords: AISI 1010 steel; sulfolane; corrosion resistance; fractal dimension; Kelvin probe

1. Introduction

A wide range of anthropogenic as well as biogenic-based chemicals, including volatile organic and/or inorganic compounds (VOCs/VICs), compose a diverse suite of potential environmental pollutants [1]. In particular, the surface and/or groundwater defilements caused by industrially engineered sulfur-containing micropollutants, sometimes termed as emerging contaminants (ECs), are regarded as some of the most pressing ecological fears worldwide [2,3]. In order to mitigate the burden on Nature, the development and/or optimization of cost-effective, large-scale manufacturing procedures for the reduction of sulfur-based compounds (RSCs) are highly desirable and challenging issues since their *recalcitrance correlates to persistence* [4]. On the whole, liquid/liquid or liquid extraction processes can be employed to purify the unprocessed natural or industrial off-gases, respectively [5].

An interesting substitute to widely employed extractive liquids in the petroleum refining or softening (sweetening) of sour gases is 2,3,4,5-tetrahydrothiophene-1,1-dioxide, customarily named sulfolane (C₄H₈O₂S) [6]. Due to its high selectivity for aromatic hydrocarbons, sulfolane (SFL) is extensively applied in the dearomatization of hydrocarbon-based mixtures, for instance, jet or diesel fuel [7]. Regrettably, the extensive manufacturing and multitude of industrial SFL applications have

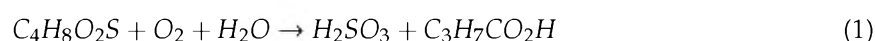
caused problems with liquid storage security, resulting in some unintentional spills of pure solvents from extraction units in refineries/gas plants or accidental releases of sulfolane-containing wastes [8]. Due to its high aqueous solubility, SFL is prone to long-distance off-site migration in aquifers from the spot of leakage/release to drinking water wells, affecting the ecosystem as well as exacerbating water sensory characteristics [9]. In consequence, the environmental/biological fate of sulfolane-based liquids is being extensively monitored due to the confined ADMETox (absorption, distribution, metabolism, excretion, toxicity) data related to the long-term exposure of living organisms to SFL-contaminated aqueous mixtures [10]. Obviously, the key question about the eco-friendly and operationally efficient physicochemical and/or biological procedures for in situ or ex situ treatment of SFL-rich groundwater confronts engineers/chemists worldwide. In order to physically remove sulfolane from polluted groundwater, granular and/or biologically activated carbon (G/BAC) can be implemented as popular ex situ adsorbents [11]. Moreover, the advanced ex/in situ chemical oxidation-type processes (AOPs) were effectively employed in the purification of SFL-contaminated sites using the highly reactive potential of species such as $\text{SO}_4^{\bullet-}$ and $\bullet\text{OH}$ radicals generated from hydrogen peroxide (H_2O_2) and persulfate ($\text{S}_2\text{O}_8^{2-}$) or peroxymonosulfate (HS_2O_5^-) precursors, respectively [12]. In fact, the background solutes/co-pollutants (e.g., bicarbonate, carbonate, chloride, benzene) competitively diminish the ability of non-selective radical-based AOPs to decompose sulfolane-contaminated mixtures; potent oxidants can oxidize a range of recalcitrant organic compounds at one time [13]. Compared to hydroxyl radicals ($\bullet\text{OH}$), sulfate ($\text{SO}_4^{\bullet-}$)-based radicals are getting more popular due to their higher redox potential (2.5–3.1V) [14]. The impact of experimental parameters (e.g., water/soil ratio, number of extraction cycles, shaking time) on sulfolane treatability in aqueous media, including synthetic (model) water and real SFL-polluted groundwater samples, was investigated using several oxidative techniques separately or in tandem (e.g., photocatalysis and photolysis) with UV/ H_2O_2 , UV/ O_3 , alkaline ozonation and neutral Fenton reagents combined with pH, chemical concentration of H_2O_2 and ethylenediaminetetraacetic acid chelated iron (FeEDTA), O_3 flow rate and ultraviolet-C light controlling, respectively [15]. Interestingly, a synergic effect was recorded when the combination of two UV-related oxidants (UVC/ $\text{H}_2\text{O}_2/\text{O}_3$) proved to be much more efficient in the treatment of an SFL-rich aqueous medium [16,17].

Following the popular principle of green chemistry and eco-toxicology, much attention is being currently paid to the degradation of sulfolane by biological processes. In particular, the employment of active hunters from the indigenous microbial communities shed new light on the functional capabilities of the biodegraders in SFL removal from groundwater [12]. Unfortunately, the exact pathway of sulfolane biotransformation has not been fully elucidated yet. It seems that SFL biodegradation undergoes according to various biochemical tracks depending on the biogeographic and/or biogeochemical variances within the microbial communities employed [18]. Specifically, the 4S-desulfurization mechanism of SFL was proposed due to its structural relatedness to dibenziothiophene, resulting in the ring opening stage, subsequent sulfate (HSO_3^-) generation and final substrate mineralization with CO_2 , H_2O and SO_4^{2-} production, respectively [19]. Moreover, the stimulatory potential of mineral nutrients (C/N/P ratio), temperature, dissolved oxygen (DO) level and composition of microbial consortia were scrutinized profoundly as factors limiting sulfolane biodegradation. Since hydrocarbon pollutants (mainly jet and diesel fuel) co-exist with sulfolane, the influence of hydrocarbons (primarily aliphatic) of intermediate length (C_{10} – C_{25}) on the bacterial bioremediation capabilities (as the source of carbon) was investigated, revealing that hydrocarbon co-contamination retards the SFL biodegradation–toxic impact of petroleum on SFL-degrading microorganisms [18,20].

In order to limit/optimize the operating time and to increase the removal efficiency of SFL from an aqueous medium, integrated scenarios combining biological transformation with advanced oxidation processes (Bio-AOPs) have been proposed recently [14]. The integration of AOPs at the pre-and/or post-processing stage of wastewater treatment using a conventional biological approach enabled to reduce the operational costs of chemicals as well as to eliminate the toxic (by-)products of incomplete SFL mineralization in the biological units or remaining recalcitrant micropollutants (e.g.,

pharmaceuticals, pesticides). A dual Bio-AOPs performance revealed that the oxidation of pollutants and disinfection of microbes occur concurrently. It seems that a sequential combination of chemical oxidation with biotransformation is an appealing alternative for sulfolane-rich wastewater treatment since *two heads are better than one*.

Regarding the operational costs and limitations of SFL-containing soil/water chemical and/or biological remediation, a key question should be raised about the reasons for unintentional sulfolane leakages into the ecosystem as the extractive liquid is industrially used and regenerated in the closed loop [21]. Moreover, under standard operating conditions, pure SFL is regarded to be non-aggressive to steel, however, small quantities of oxidizing agents (e.g., chlorates, nitrates, peroxides), oxygen or water can induce corrosion processes with the formation of aggressive (by)-products, for instance, SO_2 that is subsequently oxidized to H_2SO_3 [22].



In industrial applications, approximately 1–3 vol.% of water is routinely added to pure SFL in order to support liquid storage operations as well as transfer between plants. In consequence, both localized and general corrosion can be accelerated due to higher SFL-based liquid conductance and easier ion transfer between electrochemical cells. Moreover, the SFL corrosive potential may be escalated in the presence of water and halide impurities (mostly chlorides). On the whole, some basic correlations between oxygen/chloride and water concentrations have been observed during SFL decomposition and subsequent generation of acidic corrodents [23,24]. In fact, our previous findings suggest that the AISI 1010 steel electrode immersed in sulfolane at 95 °C is characterized by the most uniform surface among all the investigated electrodes [25,26].

In this context, the quantitative evaluation of factors (individual impurities or operational variables) ruling the SFL-induced corrosion of carbon and alloyed steels seems valid. Due to its availability, constructability and manufacturing costs, AISI 1010 steel is widely used in the petroleum and gas industry; however, the aggressive nature of the produced fluids and gases confines the practical durability of industrial installations.

The principal objective of the presented study was to analyze the impact of water concentration in sulfolane on the electrochemical corrosion of AISI 1010 steel. In an attempt to estimate the maximum corrosion degree of the investigated steel samples in SFL-contaminated aqueous mixtures, and at the same time not to allow water to evaporate from the solution, the working temperature of 95 °C was chosen. The corrosion mechanism and corrosion rate were studied using a potentiodynamic technique and scanning Kelvin probe microscopy (SKP). In order to quantify the corrosion damage of the material surface, fractal analysis was performed using images registered by a scanning electron microscope (SEM).

2. Materials and Methods

2.1. Electrochemical Analysis

The test material was a rectangular plate ($89 \times 20 \times 2 \text{ mm}^3$) made of AISI 1010 low-carbon steel containing 0.08–0.13 wt.% C, 0.3–0.6 wt.% Mn, $\leq 0.05 \text{ wt.\% S}$, $\leq 0.04 \text{ wt.\% P}$ and Fe as the remainder. Steel electrodes were degreased in acetone before placing them in a home-made reactor vessel with a volume of 500 cm^3 . The detailed description of the test vessel used can be found elsewhere [24–26]. The vessel was filled with sulfolane (chemically pure $\geq 99\%$, $\leq 0.2 \text{ vol.\% of H}_2\text{O}$) and subsequently water was added (from 1 to 6 vol.%). In order to simulate the flowing conditions, the sulfolane solution was stirred with the velocity of ca. 1000 rpm using a PTFE magnetic stirrer 1-cm long. The corrosion test of steel electrodes in sulfolane solution lasted 96 h at a temperature of 95 °C. For protection against air, the corrosion test was conducted under inert atmosphere (99.995%, Ar). After 96 h of immersion, electrochemical properties of steel electrodes were tested using the PARSTAT 2273 system (Princeton Applied Research, Oak Ridge, TN, USA). Electrochemical tests were carried out

on two steel electrodes for each water concentration. Working, counter and reference electrodes were AISI 1010 steel (8 cm²), platinum plate (100 cm²) and a saturated calomel electrode (SCE), respectively. Ohmic drop $\Delta E = jR_S$ (V) was estimated using the measured current density (j) and sulfolane resistance ($R_S = 0.57 \text{ M}\Omega\cdot\text{cm}^2$) [25,26]. The open-circuit potential (OCP) was registered for 60 min. Potentiodynamic polarization curves $j = f(E)$ (E is the electrode potential) were recorded using the linear sweep voltammetry technique with the potential sweep rate of $v = 10 \text{ mV}\cdot\text{min}^{-1}$, and the potential range was $\pm 150 \text{ mV}_{\text{SCE}}$ versus OCP. Electrochemical parameters determining the corrosion resistance of the steel were specified by $j = f(E)$ curve fitting with the Butler–Volmer Equation [27]:

$$j = j_{\text{corr}} \left(e^{\left(\frac{\ln 10(E-E_{\text{corr}})}{\beta_a} \right)} - e^{-\left(\frac{\ln 10(E-E_{\text{corr}})}{\beta_c} \right)} \right), \quad (2)$$

where j_{corr} is the corrosion current density, E_{corr} is the corrosion potential and β_a and β_c are the anodic and cathodic Tafel slopes. Once the values of β_a , β_c and j_{corr} are known, the Stern–Geary coefficient ($B = \beta_a\beta_c/(\ln 10(\beta_a + \beta_c))$) and polarization resistance ($R_p = B/j_{\text{corr}}$) can be determined as well. Moreover, the corrosion rate (CR) can be calculated as follows [27]:

$$\text{CR} = \frac{kEW}{\rho} j_{\text{corr}}, \quad (3)$$

where ρ is the material density ($\rho_{\text{AISI 1010}} = 7.86 \text{ g}\cdot\text{cm}^{-3}$), EW is the material equivalent weight ($EW_{\text{AISI 1010}} = 27.923$) and k is a coefficient, which determines the unit of corrosion rate (for j_{corr} expressed in $\mu\text{A}\cdot\text{cm}^{-2}$ and $k = 3.27 \times 10^{-3} \text{ mm}\cdot\text{g}\cdot\mu\text{A}^{-1}\cdot\text{cm}^{-1}\cdot\text{year}^{-1}$, CR is in $\text{mm}\cdot\text{year}^{-1}$). Noise associated with dependencies $j = f(E)$ caused by a low value of sulfolane conductivity (ca. $0.35 \mu\text{S}\cdot\text{cm}^{-1}$ at 25°C [25]) was removed using the Savitzky–Golay smoothing algorithm [28] and OriginPro 2018 software (OriginLab, Northampton, MA, USA), respectively.

2.2. Surface Analysis

In order to determine the surface damage of AISI 1010 steel electrodes caused by a corrosion process in sulfolane containing up to 6 vol.% of water, the scanning electron microscope JEOL JSM-6480 (JEOL Ltd., Tokyo, Japan) was applied. The obtained grayscale images were stored as 960×960 matrices with the integer values ranging from 0 to 255 (8-bit images). The specific distribution of the matrix values represents the surface damage of the investigated steel. The quantitative analysis of the corroded surface using 2D images is usually based on the determination of the so-called corrosion degree, i.e., quotient of the corroded area to the total area of the image. Unfortunately, in some cases it is difficult to define the boundary of corrosion pits; this is regarded as a drawback of the method. On the other hand, the surface fractal dimension (D_B) can be used to evaluate the damage of the material, as reported previously [29–34]. To specify the fractal dimension of objects in registered SEM images, the differential box-counting method was applied. Generally, in this method, the image is divided into pseudo-3D volumes (V_ϵ) having a square base with the side length $1/\epsilon$ (ϵ is the scale) and the height determined as the variance between the maximum and minimum pixel intensity for all pixels within the space $(1/\epsilon)^2$. Then, one can calculate D_B using the slope of $\log(V_\epsilon)$ vs. $\log(\epsilon)$ dependence and equation $D_B = 3 - (\text{slope}/2)$ [35,36]. In this work, D_B calculation was carried out using the ImageJ 1.52p/FracLac 2.0f software (National Institutes of Health, Bethesda, MD, USA).

Using the scanning electrochemical workstation PARM370 (Princeton Applied Research, Oak Ridge, TN, USA) equipped with a tungsten Kelvin probe (KP, $\phi 500 \mu\text{m}$, Princeton Applied Research, Oak Ridge, TN, USA), contact potential difference (CPD) maps were registered. More details on the principles of SKP measurement can be found elsewhere [37]. The scanning area was 16 mm^2 (a square with a side length of 4 mm) and the distance between the sample and the probe was c.a. $100 \mu\text{m}$. Resulting CPD maps were converted to matrices of the form $\text{CPD}_{m,n} = \text{CPD}(x_m, y_n)$, where $x_m = m\Delta x$, $y_n = n\Delta y$, $m = 1, 2, \dots, M$, $n = 1, 2, \dots, N$ and Δx and Δy are the map resolutions in the x and the y direction, respectively.

The quantitative analysis of *CPD* distribution involves the analysis of local *CPD* magnitude in relation to an arbitrary level that is the arithmetic average over all the *CPD* values on the map (CPD_{av}). Moreover, the root mean square deviation (CPD_{rms}), skewness (CPD_{sk}) and kurtosis (CPD_{ku}) were determined using the following formulas [38–41]:

$$\mu_k = \frac{1}{MN} \sum_{n=1}^N \sum_{m=1}^M (CPD_{m,n} - CPD_{av})^k, \quad (4)$$

$$CPD_{rms} = (\mu_2)^{\frac{1}{2}}, \quad (5)$$

$$CPD_{sk} = \frac{\mu_3}{(CPD_{rms})^3}, \quad (6)$$

$$CPD_{ku} = \frac{\mu_4}{(CPD_{rms})^4} - 3, \quad (7)$$

where μ_k is called the k -th central moment and $k = 2, 3$ and 4 . Skewness and kurtosis describe the shape of the contact potential difference distribution being useful for indicating the presence of surface heterogeneities. Skewness describes the degree of symmetry of the *CPD* distribution about the average value. The sign of CPD_{sk} indicates the predominance of *CPD* peaks ($CPD_{sk} > 0$) or valleys ($CPD_{sk} < 0$), while kurtosis specifies the presence of extremely high peaks/deep valleys ($CPD_{ku} > 0$), respectively. Surfaces with a texture, i.e., those for which one can distinguish the privileged direction, will tend to have $CPD_{ku} < 0$.

3. Results and Discussion

3.1. Corrosion Resistance

The dependence of the open-circuit potential in the function of time (t) measured for AISI 1010 steel immersed in sulfolane containing up to 6 vol.% of water is illustrated in Figure 1. It is noticeable that the average value of the *OCP* decreases with the increasing water concentration in sulfolane. In particular, when the water concentration increases from 0 to 6 vol.%, the average value of the *OCP* decreases from $-104(1)$ to $-257(2)$ mV_{SCE}. The decrement of the *OCP* indicates an increment in the thermodynamic tendency to the corrosion of AISI 1010 steel. It should be noted that for water content ranging from 1 to 4 vol.%, the *OCP* values are comparable, although at the same time, the *OCP* values are lower by ca. 60 mV_{SCE} compared to the water-free sulfolane. As a relative measure of *OCP* dispersion, a coefficient of variation (specified as the ratio of the standard deviation to the *OCP* average) was determined. It was recorded that for the last 20 min of the *OCP* measurement, the coefficient of variation did not exceed 3% for all the investigated electrodes (see Figure 1). Thus, one can state that AISI 1010 steel electrodes achieved a stable value of open-circuit potential in sulfolane solution that is necessary to record potentiodynamic curves properly.

Potentiodynamic polarization curves that represent anodic and cathodic reactions in the corrosion process of the AISI 1010 steel electrodes in sulfolane are presented in Figure 2. The electrochemical parameters that quantitatively describe changes in the corrosion resistance of the material tested were determined using potentiodynamic curves and Equation (1) and are shown in Table 1.

Corrosion potential (E_{corr}), just like open-circuit potential, is a thermodynamic value that determines the corrosion tendency of a material in a given environment. It was noticed that the E_{corr} of the AISI 1010 steel electrodes shows a similar trend to the open-circuit potential. Thus, the corrosion tendency of the investigated material increases with increased water concentration in sulfolane. As indicated in Equation (2), corrosion current density (j_{corr}) is directly proportional to the corrosion rate (CR). It was found that j_{corr} and CR values recorded for AISI 1010 steel increased ca. 4.5 times after adding 1 vol.% of water to sulfolane. Surprisingly, for variations in the water concentration in the range between 1 and 4 vol.%, j_{corr} and CR do not increase, but remain constant. Further increases in j_{corr} (ca. 3.5 times) and CR values were stated after increasing the water concentration in sulfolane up

to 6 vol.%. On the whole, values of E_{corr} , j_{corr} and CR indicate that the growing water concentration in sulfolane accelerates the corrosion of AISI 1010 steel. However, it should be noted that the maximum value of corrosion current density for the tested steel is ca. $67 \text{ nA}\cdot\text{cm}^{-2}$ and corresponds to a corrosion rate of $0.78 \mu\text{m}\cdot\text{year}^{-1}$. Corrosivity categories of atmospheres based on corrosion rates are defined in the ISO 9223 standard [42]. Regarding carbon steel, corrosivity categories start with $CR \leq 1.3 \mu\text{m}\cdot\text{year}^{-1}$ (category C1) and end with $200 \leq CR \leq 700 \mu\text{m}\cdot\text{year}^{-1}$ (category CX). Based on the same classification for the corrosivity estimation, one can conclude that sulfolane belongs to the C1 category.

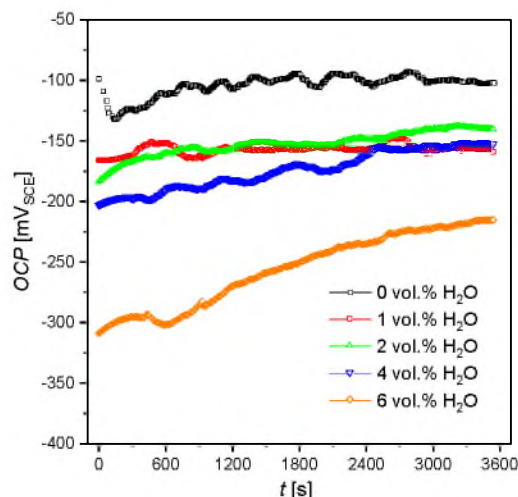


Figure 1. Open-circuit potential for the AISI 1010 steel electrodes immersed in sulfolane containing up to 6 vol.% of water; V_{SCE} is the electrode potential measured versus saturated calomel electrode.

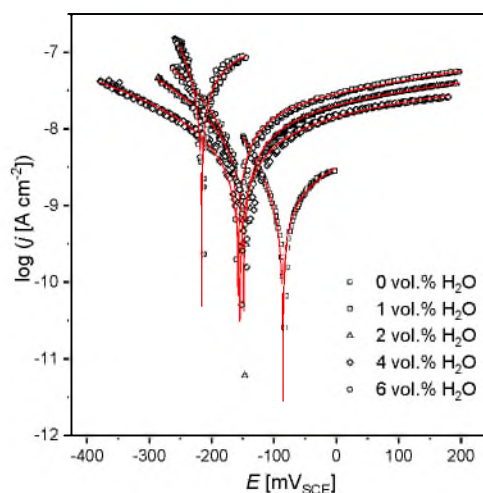


Figure 2. Potentiodynamic polarization curves for the AISI 1010 steel electrodes immersed in sulfolane containing up to 6 vol.% of water; symbols and solid lines represent experimental data and fit of Equation (1), respectively; V_{SCE} is the electrode potential measured vs. saturated calomel electrode.

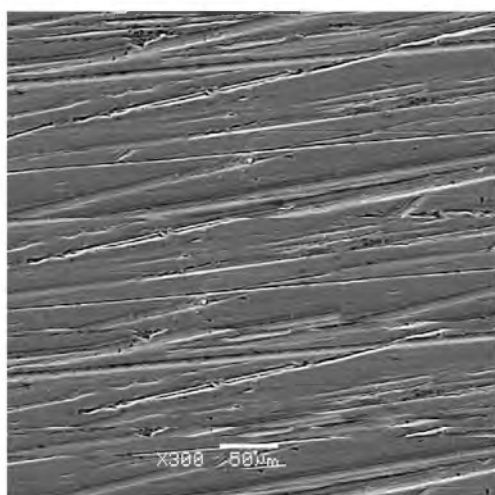
Table 1. Corrosion parameters for the AISI 1010 steel electrodes immersed in sulfolane containing up to 6 vol.% of water; V_{SCE} is the electrode potential measured vs. saturated calomel electrode.

| Vol.% H ₂ O | E_{corr} (mV _{SCE}) | j_{corr} (nA·cm ⁻²) | β_a (mV _{SCE}) | β_c (mV _{SCE}) | B (mV _{SCE}) | R_p (MΩ·cm ²) | CR (μm·Year ⁻¹) |
|------------------------|---|---|-----------------------------------|-----------------------------------|-----------------------------|--------------------------------|----------------------------------|
| 0 | −104.1(4) | 4.2(2) | 776(46) | 485(22) | 130 | 30.8 | 0.05 |
| 1 | −157.6(8) | 19.1(2) | 748(15) | 177(3) | 62 | 3.3 | 0.22 |
| 2 | −148.6(2) | 17.1(2) | 915(14) | 266(6) | 90 | 5.2 | 0.21 |
| 4 | −154.8(9) | 18.4(1) | 1262(109) | 451(17) | 144 | 7.8 | 0.22 |
| 6 | −216.1(7) | 67(18) | 402(148) | 87(14) | 31 | 0.5 | 0.78 |

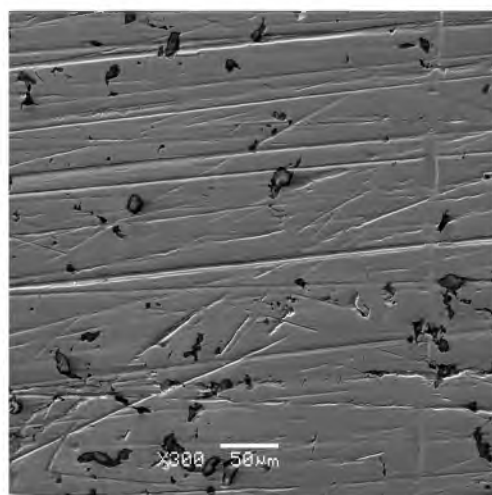
Corrosion of carbon steel used in the petroleum industry for pipelines or tanks is mainly caused by the presence of water, corrosive gases (H_2S , CO_2 and O_2), chlorides and microorganisms. The most common form of corrosion occurs when carbon steel comes in contact with an aqueous solution, for instance, when CO_2 is dissolved in water, corrosive carbonic acid is formed [43–49]. Sulfolane in the presence of water and air also forms an aqueous solution of sulphurous acid [24–26]. When carbon steel is exposed to an acidic solution, electrochemical corrosion processes are likely to occur. Thus, the anodic reaction for the investigated corrosion process should be iron dissolution, whereas the cathodic process coupled with the anodic should be the reduction of H^+ ions. It was noticed that the increment in the water concentration in sulfolane ranging from 1 to 4 vol.% was accompanied by the enhancement of the β_a and β_c values as well (see Table 1). Thus, in that range of water concentration, the rate of anodic and cathodic reactions in the corrosion process decreases. Note that β_a as well as β_c decline rapidly with the enlargement of the water concentration in sulfolane above 4 vol.%. Moreover, for all investigated electrodes $\beta_a > \beta_c$, i.e., the rate determining step of the corrosion process is the anodic reaction. The high value of the Stern–Geary coefficient (62–144 mV) for AISI 1010 steel electrodes immersed in water-containing sulfolane (from 1 to 4 vol.% H_2O) indicates the passive corrosion state of those materials. This means that iron oxidizes with the formation of the corrosion products layer on the material surface. Corrosion products like oxides, hydroxides, sulfates and carbonates, *inter alia*, may have no effect on, accelerate or inhibit the corrosion rate. For example, an iron carbonate protective layer can be formed on the surface of carbon steel and low-alloy steels (to 9 wt.% Cr) used in the petroleum industry. However, note that fluid movement or the temperature often break down the FeCO_3 layer accelerating corrosion process [46–49]. It was found that for the water concentration in the range from 1 to 4 vol.%, a protective layer stabilizes the corrosion rate of AISI 1010 steel in sulfolane at a certain level. Additionally, the value of the Stern–Geary coefficient for the AISI 1010 steel electrode immersed in sulfolane containing 6 vol.% of water suggests that the steel in that environment is in an active corrosion state. The valid factors that affect the corrosion rate of steel in acidic solution are the corrosion products layer solubility, the solution temperature and the relative movement between the steel electrode and the solution [50]. In the conducted electrochemical tests, both the temperature and the stirring rate for all steel samples tested were the same, in consequence, only the concentration of water in sulfolane seems to be a dominant factor that can affect the observed variations in the corrosion rate of AISI 1010 steel. The obtained values of the β_a , β_c and B parameters indicate that the extension of the water concentration above 4 vol.% resulted in the dissolving of the corrosion products layer. Similar conclusions can be drawn from the polarization resistance analysis. Increased water concentration in sulfolane corresponds to the increment of the R_p values. However, the increase in the water concentration above 4 vol. % implies a decline of the R_p value (over 15 times), suggesting that the protective layer formed by the corrosion products on the surface of the AISI 1010 steel is destroyed.

3.2. Surface Damage

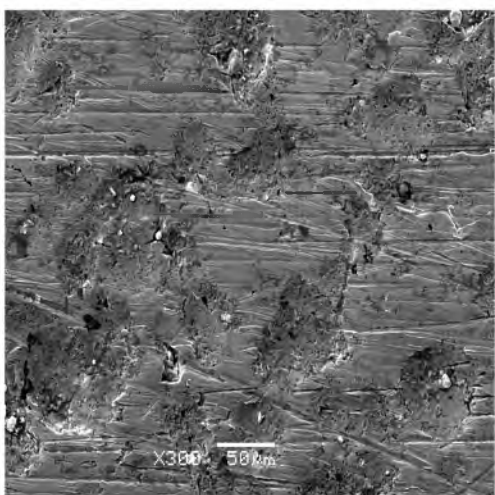
In addition to the electrochemical parameters, images of the corroded material surface are one of the most significant sources of corrosion data. Briefly speaking, the images qualitatively/quantitatively describe the shape, area and distribution of corrosion damage. Figure 3 presents the SEM images of the AISI 1010 steel surface after a corrosion test without etching of the corrosion products layer. It can be illustrated qualitatively that the nature of corrosion damage of AISI 1010 steel depends on the water concentration in sulfolane. Larger pits are visible for the steel electrode immersed in water-containing sulfolane compared to steel electrode immersed in water-free (pure) sulfolane. The observed changes on the material surface can be explained by the increased corrosivity of the environment towards AISI 1010 steel which is caused by the presence of sulphurous acid formed in the reaction of sulfolane with water and air [24–26].



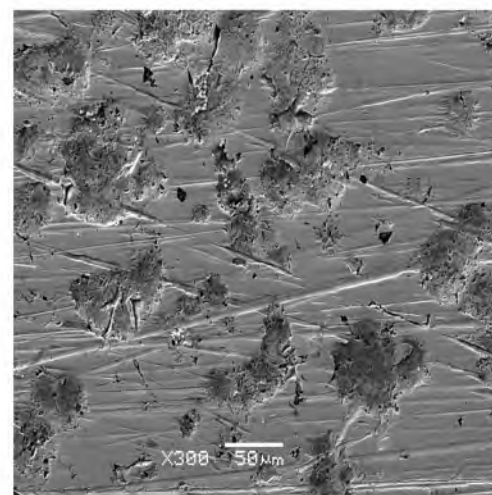
(a)



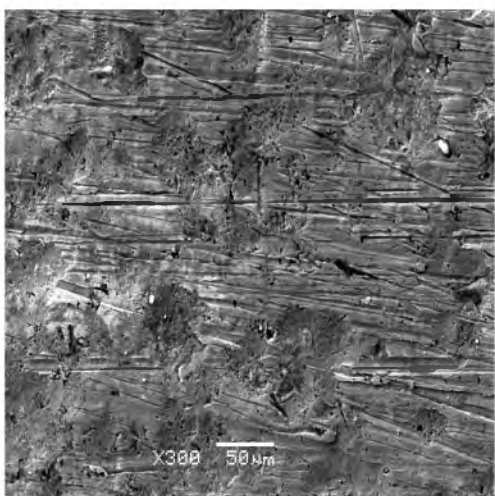
(b)



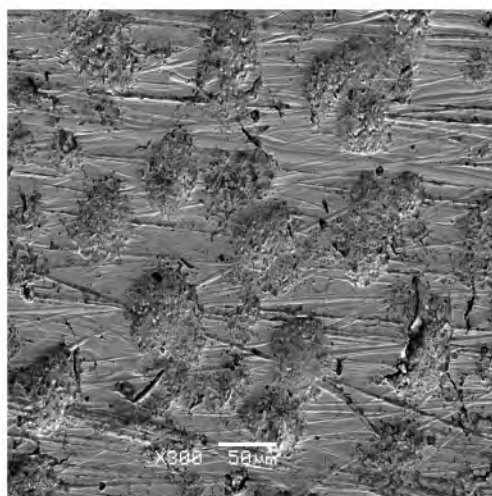
(c)



(d)



(e)



(f)

Figure 3. SEM images for the AISI 1010 steel surface in the initial state (a) and after 96 h of immersion in sulfolane that contains 0 (b), 1 (c), 2 (d), 4 (e) and 6 (f) vol.% of water.

In order to quantify local changes on the corroded steel surface, the fractal dimension (D_B) was determined using 2D grayscale images. Generally, the values of fractal dimension can vary in the range of 2 to 3—for a smooth surface, D_B is equal to 2, while for a more rough and irregular one, it is closer to 3. Concerning the corrosion resistance of materials, one can state that the more serious the corrosion damage, the larger the fractal dimension is. The lowest fractal dimension corresponds to the AISI 1010 steel electrode in the initial state as depicted in Figure 4. In fact, the fractal dimension does not change significantly for the water concentration in sulfolane in the range of 1 to 4 vol.%. It means that the protective layer formed on the steel surface is stable in the above range of water concentration. On the other hand, the extension of the water concentration up 4 vol.% caused the increment of D_B again (see Figure 4). One can state that when the corrosion products layer is dissolved, the surface of the steel electrode becomes rougher. Moreover, the fractal dimension corresponds to the corrosion rate for the tested steel.

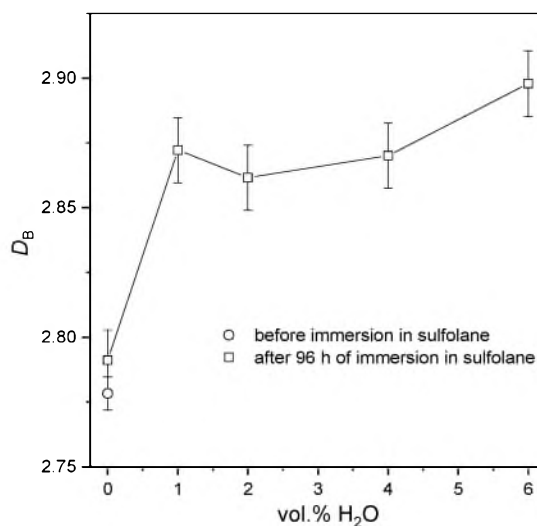
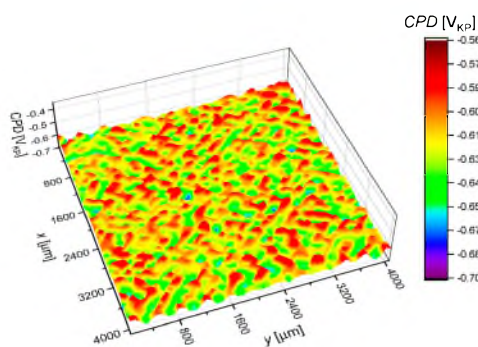


Figure 4. Fractal dimension (D_B) in the function of the water concentration in sulfolane.

Contact potential difference maps for the AISI 1010 steel electrodes are presented in Figure 5. The registered maps and Equations (3)–(6) have been used for the determination of parameters that describe quantitatively the electronic properties of the AISI 1010 steel surface. Resulting parameters are reported in Table 2.



(a)

Figure 5. Cont.

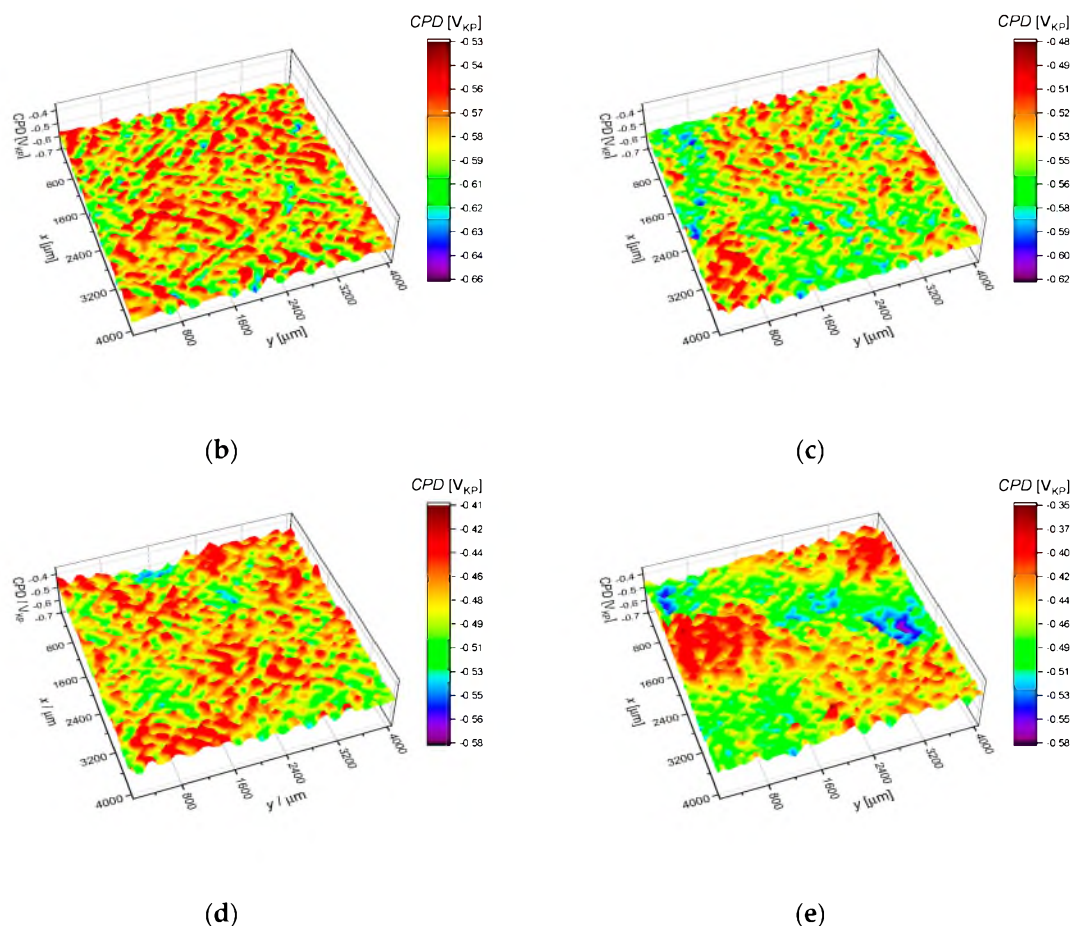


Figure 5. Contact potential difference (CPD) maps for the AISI 1010 steel electrodes after 96 h of immersion in sulfolane containing 0 (a), 1 (b), 2 (c), 4 (d) and 6 (e) vol.% of water; V_{KP} is the voltage measured versus Kelvin probe.

Table 2. Statistical parameters calculated using maps shown in Figure 5; CPD_{av} is the average value, CPD_{rms} is the root mean square deviation, CPD_{sk} is the skewness and CPD_{ku} is the kurtosis; V_{KP} is the voltage measured versus Kelvin probe.

| Vol.% H ₂ O | CPD_{av} (mV _{KP}) | CPD_{rms} (mV _{KP}) | CPD_{sk} | CPD_{ku} |
|------------------------|--------------------------------|---------------------------------|------------|------------|
| 0 | −628.3 | 17.5 | −0.04 | 0.10 |
| 1 | −590.5 | 18.9 | 0.04 | −0.01 |
| 2 | −553.0 | 19.2 | 0.10 | 0.06 |
| 4 | −490.0 | 22.5 | −0.10 | 0.02 |
| 6 | −471.2 | 30.9 | 0.01 | 0.09 |

It was noticed that the increment of the water concentration in sulfolane from 0 to 6 vol.% implicated that the CPD_{av} increases by ca. 25%. The shift of CPD_{av} towards higher values can be explained by the presence of the corrosion products layer on the AISI 1010 steel surface. Moreover, the initial increase in the water concentration in the range of 1 to 4 vol.% and, subsequently, from 4 to 6 vol.%, causes the enlargement of the CPD_{rms} by approximately 19% and 37%, respectively. The CPD_{rms} parameter indicates that the dispersion of the contact potential difference on the steel surface increases by leaps and bounds. It means that the rate of the local dissolution of the corrosion products layer grows rapidly in the function of the water concentration above 4 vol.%. The increasing heterogeneity of the protective layer has a strong corrosion effect on AISI 1010 steel, i.e., it facilitates the formation of corrosive cells and, in consequence, causes a decrease in the corrosion resistance of

AISI 1010 steel. It should be emphasized that the analysis of the *CPD* distribution and electrochemical parameters leads to similar conclusions.

Histograms of the *CPD* values are shown in Figure 6. The detailed description of the histograms' preparation can be found elsewhere [38–41].

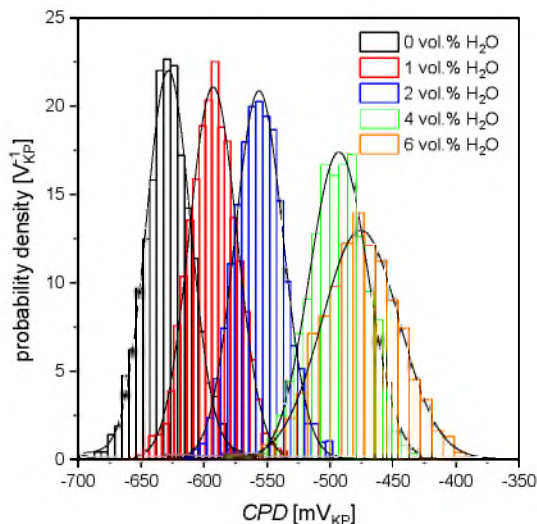


Figure 6. Histograms of contact potential difference (*CPD*) determined using maps shown in Figure 5; solid lines—fit of the Gaussian distribution (see Equation (7)); V_{KP} is the voltage measured versus Kelvin probe.

Briefly, the deviation from a normal distribution is quantitatively represented by the skewness (CPD_{sk}) and kurtosis (CPD_{ku}). In this case, both parameters are in the range ± 0.1 (see Table 2). In consequence, the *CPD* distribution on the AISI 1010 steel surface follows a Gaussian (normal) distribution for all the investigated sulfolane solutions. Approximation of the *CPD* histograms using the Gaussian function is given by the equation

$$g(CPD) = \frac{1}{\sigma \sqrt{2\pi}} e^{-\frac{1}{2} \left(\frac{CPD - CPD_{av}}{\sigma} \right)^2} \quad (8)$$

where σ in Equation (7) is the standard deviation and is equal to the CPD_{rms} . Histograms, as well as the skewness and kurtosis, indicate that the *CPD* values on the AISI 1010 steel surface are symmetrically distributed about the average value. Moreover, the *CPD* distribution does not show inordinately high peaks/deep valleys, irrespective of the sulfolane water concentration. It should be also noted that parallel scratches present on the material surface do not affect the *CPD* distribution. One can state that there are no privileged areas on the material surface, thus corrosion pits should appear randomly.

4. Conclusions

1. It was found that the corrosion rate of AISI 1010 steel increases with the increasing water concentration in sulfolane. In particular, the increment of the water concentration in the range from 0 to 1 vol.% and subsequently to 6 vol.% resulted in an increase in the corrosion rate (4.4 and 15.6 times, respectively). It should be emphasized that in real systems, the corrosion rate is influenced not only by the presence of water, but also by the presence of other impurities (e.g., O_2), the processing temperature, flow velocity and pH of the corrosive solution. The combination of these factors can cause the real corrosion rate to be higher than presented above.
2. It was concluded that the corrosion products layer formed on the surface of AISI 1010 steel partially protects the material against corrosion in water-containing sulfolane (for water concentration from 1 to 4 vol.%). Corrosion rates of AISI 1010 steel are comparable for such water concentrations.

3. It was noticed that the rate-determining step of the corrosion process of AISI 1010 steel in water-contaminated sulfolane is the anodic reaction.
4. Finally, the greater the water concentration, the greater the corrosion degree and fractal dimension of the AISI 1010 steel surface.

Author Contributions: J.K., B.L., V.K., A.B.—conceptualization, methodology, investigation, formal analysis, article writing and editing, P.D.—data curation. All authors have read and agreed to the published version of the manuscript.

Funding: This research received no external funding.

Acknowledgments: We would like to profoundly acknowledge Honeywell Process Solutions for any help.

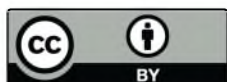
Conflicts of Interest: The authors declare no conflict of interest.

References

1. Barro, R.; Regueiro, J.; Llompart, M.; Garcia-Jares, C. Analysis of industrial contaminants in indoor air: Part 1. Volatile organic compounds, carbonyl compounds, polycyclic aromatic hydrocarbons and polychlorinated biphenyls. *J. Chromatogr. A* **2009**, *1216*, 540–566. [[CrossRef](#)] [[PubMed](#)]
2. Atkinson, R.; Arey, J. Atmospheric degradation of volatile organic compounds. *Chem. Rev.* **2003**, *103*, 4605–4638. [[CrossRef](#)] [[PubMed](#)]
3. Bak, A.; Kozik, V.; Dybal, P.; Sulowicz, S.; Kasperczyk, D.; Kus, S.; Barbusinski, K. Abatement robustness of volatile organic compounds using compact trickle-bed bioreactor: Biotreatment of styrene, ethanol and dimethyl sulfide mixture in contaminated airstream. *Int. Biodeterior. Biodegrad.* **2017**, *119*, 316–328. [[CrossRef](#)]
4. Wagh, R.B.; Gund, S.H.; Nagarkar, J.M. An eco-friendly oxidation of sulfide compounds. *J. Chem. Sci.* **2016**, *128*, 1321–1325. [[CrossRef](#)]
5. Angaji, M.T.; Ghanbarabadi, H.; Gohari, F.K.Z. Optimizations of sulfolane concentration in propose Sulfinol-M solvent instead of MDEA solvent in the refineries of Sarakhs. *J. Nat. Gas Sci. Eng.* **2013**, *15*, 22–26. [[CrossRef](#)]
6. Tilstam, U. Sulfolane: A versatile dipolar aprotic solvent. *Org. Process Res. Dev.* **2012**, *16*, 1273–1278. [[CrossRef](#)]
7. Zaretskii, M.I.; Rusak, V.V.; Chartov, E.M. Sulfolane and dimethyl sulfoxide as extractants. *Coke Chem.* **2013**, *56*, 266–268. [[CrossRef](#)]
8. Yang, C.F.; Liu, S.H.; Su, Y.M.; Chen, Y.R.; Lin, C.W.; Lin, K.L. Bioremediation capability evaluation of benzene and sulfolane contaminated groundwater: Determination of bioremediation parameters. *Sci. Total Environ.* **2019**, *648*, 811–818. [[CrossRef](#)]
9. Saint-Fort, R. Sulfolane attenuation by surface and subsurface soil matrices. *J. Environ. Sci. Health Part A Tox. Hazard. Subst. Environ. Eng.* **2006**, *41*, 1211–1231. [[CrossRef](#)]
10. Silinski, M.A.R.; Uenoyama, T.; Cooper, S.D.; Fernando, R.A.; Robinson, V.G.; Waidyanatha, S. Development and validation of an analytical method for quantitation of sulfolane in rat and mouse plasma by GC–MS. *J. Anal. Toxicol.* **2019**, *43*, 477–481. [[CrossRef](#)]
11. Khan, M.F.; Yu, L.; Tay, J.H.; Achari, G. Coaggregation of bacterial communities in aerobic granulation and its application on the biodegradation of sulfolane. *J. Hazard. Mater.* **2019**, *377*, 206–214. [[CrossRef](#)] [[PubMed](#)]
12. Dinh, M.; Hakimabadi, S.G.; Pham, A.L.-T. Treatment of sulfolane in groundwater: A critical review. *J. Environ. Manag.* **2020**, *263*, 110385. [[CrossRef](#)] [[PubMed](#)]
13. Brandão, M.; Yu, L.; García, C.; Achari, G. Advanced oxidation based treatment of soil wash water contaminated with sulfolane. *Water* **2019**, *11*, 2152. [[CrossRef](#)]
14. Khan, M.F.; Yu, L.; Achari, G.; Tay, J.H. Degradation of sulfolane in aqueous media by integrating activated sludge and advanced oxidation process. *Chemosphere* **2010**, *222*, 1–8. [[CrossRef](#)] [[PubMed](#)]
15. Yu, L.; Mehrabani-Zeinabad, M.; Achari, G.; Langford, C.H. Application of UV based advanced oxidation to treat sulfolane in an aqueous medium. *Chemosphere* **2016**, *160*, 155–161. [[CrossRef](#)]
16. Izadifard, M.; Achari, G.; Langford, C.H. Mineralization of sulfolane in aqueous solutions by Ozone/CaO₂ and Ozone/CaO with potential for field application. *Chemosphere* **2018**, *197*, 525–540. [[CrossRef](#)]
17. Izadifard, M.; Achari, G.; Langford, C.H. Degradation of sulfolane using activated persulfate with UV and UV-Ozone. *Water Res.* **2017**, *125*, 325–331. [[CrossRef](#)]

18. Kasanke, C.P.; Leight, M.B. Factors limiting sulfolane biodegradation in contaminated subarctic aquifer substrate. *PLoS ONE* **2017**, *12*, 1–10. [[CrossRef](#)]
19. Kasanke, C.P.; Collins, R.E.; Leight, M.B. Identification and characterization of a dominant sulfolane-degrading *Rhodospirillum rubrum* sp. via stable isotope probing combined with metagenomics. *Sci. Rep.* **2019**, *9*, 3121. [[CrossRef](#)]
20. Jiang, Y.; Brassington, K.J.; Pripich, G.; Paton, G.I.; Semple, K.T.; Pollard, S.J.T.; Coulon, F. Insight into the biodegradation of weathered hydrocarbons in contaminated soils by bioaugmentation and nutrient stimulation. *Chemosphere* **2016**, *161*, 300–307. [[CrossRef](#)]
21. Schneider, D.F. Avoid sulfolane regeneration problems. *Chem. Eng. Prog.* **2004**, *100*, 34–39.
22. Zaretskii, M.I.; Rusak, V.V.; Chartov, E.M. Extractive rectification by means of sulfolane in chemical technology: A review. *Coke Chem.* **2011**, *54*, 299–301. [[CrossRef](#)]
23. Mingy, L.; Zhong, J.; Xujiang, S. Cause of equipment corrosion and counter measures in the sulfolane recycling system of aromatics extraction unit. *Pet. Process Petrochem.* **2005**, *36*, 30–33.
24. Bak, A.; Kozik, V.; Dybal, P.; Kus, S.; Swietlicka, A.; Jampilek, J. Sulfolane: Magic extractor or bad actor? Pilot-scale study on solvent corrosion potential. *Sustainability* **2018**, *10*, 3677. [[CrossRef](#)]
25. Bak, A.; Losiewicz, B.; Kozik, V.; Kubisztal, J.; Dybal, P.; Swietlicka, A.; Barbusinski, K.; Kus, S.; Howaniec, N.; Jampilek, J. Real-time corrosion monitoring of AISI 1010 carbon steel with metal surface mapping in sulfolane. *Materials* **2019**, *12*, 3276. [[CrossRef](#)]
26. Kubisztal, J.; Losiewicz, B.; Dybal, P.; Kozik, V.; Bak, A. Temperature-related corrosion resistance of AISI 1010 carbon steel in sulfolane. *Materials* **2020**, *13*, 2563. [[CrossRef](#)]
27. Fernández-Solis, C.D.; Vimalanandan, A.; Altin, A.; Mondragón-Ochoa, J.S.; Kreth, K.; Keil, P.; Erbe, A. Fundamentals of electrochemistry, corrosion and corrosion protection. In *Soft Matter at Aqueous Interfaces, Lecture Notes in Physics*; Lang, P.R., Liu, Y., Eds.; Springer: Cham, Switzerland, 2016; Volume 97, pp. 29–70. ISBN 9783319245003.
28. Savitzky, A.; Golay, M.J.E. Smoothing and differentiation of data by simplified least squares procedures. *Anal. Chem.* **1964**, *36*, 1627–1639. [[CrossRef](#)]
29. Xu, S.; Weng, Y. A new approach to estimate fractal dimensions of corrosion images. *Pattern Recogn. Lett.* **2006**, *27*, 1942–1947. [[CrossRef](#)]
30. Pidaparti, R.M.; Aghazadeh, B.S.; Whitfield, A.; Rao, A.S.; Mercier, G.P. Classification of corrosion defects in NiAl bronze through image analysis. *Corros. Sci.* **2010**, *52*, 3661–3666. [[CrossRef](#)]
31. Issa, A.K.; Aji, A.M. Application of fractal dimension on atmospheric corrosion of galvanized iron roofing material. *IJSTR* **2015**, *4*, 91–98.
32. Qian, A.; Jin, P.; Tan, X.; Wang, D. Corrosion damage assessment of AerMet100 steel based on image analysis. *IOP Conf. Ser. Mater. Sci. Eng.* **2018**, *394*, 052066. [[CrossRef](#)]
33. Yao, J.; Chen, J.; Lu, C. Fractal cracking patterns in concretes exposed to sulfate attack. *Materials* **2019**, *12*, 2338. [[CrossRef](#)] [[PubMed](#)]
34. Menchaca-Campos, E.C.; Villalba-Enciso, E.R.; Juárez-Núñez, V.; Flores-Dominguez, M.; Mayorga-Cruz, D.; Guardian-Tapia, R.; Uruchurtu-Chavarrín, J. Fractal dimension analysis of aluminum corrosion roughness by electrochemical and optical methods. *EJERS* **2020**, *5*, 282–291. [[CrossRef](#)]
35. Di Ieva, A. *The Fractal Geometry of the Brain*; Springer: New York, NY, USA, 2016; ISBN 9781493939930.
36. Sarkar, N.; Chaudhuri, B.B. An efficient approach to estimate fractal dimension of textural images. *Pattern Recogn.* **1992**, *25*, 1035–1041. [[CrossRef](#)]
37. Losiewicz, B.; Popczyk, M.; Szklarska, M.; Smółka, A.; Osak, P.; Budniok, A. Application of the scanning Kelvin probe technique for characterization of corrosion interfaces. *Solid State Phenom.* **2015**, *228*, 369–382. [[CrossRef](#)]
38. Kubisztal, J.; Kubisztal, M.; Haneczok, G. Quantitative characterization of material surface—application to Ni + Mo electrolytic composite coatings. *Mater. Charact.* **2016**, *122*, 45–53. [[CrossRef](#)]
39. Kubisztal, J.; Kubisztal, M.; Stach, S.; Haneczok, G. Corrosion resistance of anodic coatings studied by scanning microscopy and electrochemical methods. *Surf. Coat. Technol.* **2018**, *350*, 419–427. [[CrossRef](#)]
40. Kubisztal, J.; Kubisztal, M.; Haneczok, G. New scaling procedure for quantitative determination of surface anisotropy—application to plastic deformation of AISI 316L stainless steel. *Surf. Topogr. Metrol. Prop.* **2020**, *8*, 015003. [[CrossRef](#)]
41. Kubisztal, J.; Kubisztal, M.; Haneczok, G. Corrosion damage of 316L steel surface examined using statistical methods and artificial neural network. *Mater. Corros.* **2020**, 1–14. [[CrossRef](#)]

42. ISO 9223:2012. *Corrosion of Metals and Alloys—Corrosivity of Atmospheres—Classification, Determination and Estimation*; International Organization for Standardization: Geneva, Switzerland, 2012.
43. Santos, B.G.; King, F. Corrosion of carbon steel in petrochemical environments. *NACE* **2008**, *1*, 08388.
44. Jafari, H.; Idris, M.H.; Ourdjini, A.; Rahimi, H.; Ghobadian, B. EIS study of corrosion behavior of metallic materials in ethanol blended gasoline containing water as a contaminant. *Fuel* **2011**, *90*, 1181–1187. [[CrossRef](#)]
45. Tamalmani, K.; Husin, H. Review on corrosion inhibitors for oil and gas corrosion issues. *Appl. Sci.* **2020**, *10*, 3389. [[CrossRef](#)]
46. Olivares, G.Z.; Gayosso, M.J. Corrosion of steel pipelines transporting hydrocarbon condensed products, obtained from a high pressure separator system: A failure analysis study. *Mater. Sci. Appl.* **2015**, *6*, 760–772. [[CrossRef](#)]
47. Groyzman, A. Corrosion problems and solutions in oil, gas, refining and petrochemical industry. *Koroz. Ochr. Mater.* **2017**, *61*, 100–117. [[CrossRef](#)]
48. Popoola, L.T.; Grema, A.S.; Latinwo, G.K.; Gutti, B.; Balogun, A.S. Corrosion problems during oil and gas production and its mitigation. *Int. J. Ind. Chem.* **2013**, *4*, 35. [[CrossRef](#)]
49. Ziolkowska, M.; Wardzińska, D. Corrosiveness of fuels during storage processes. In *Storage Stability of Fuels*; Biernat, K., Ed.; IntechOpen: Rijeka, Croatia, 2015; ISBN 9789535117346.
50. Panossian, Z.; Lira de Almeida, N.; Ferreira de Sousa, R.M.; de Souza Pimenta, G.; Bordalo Schmidt Marques, L. Corrosion of carbon steel pipes and tanks by concentrated sulfuric acid: A review. *Corros. Sci.* **2012**, *58*, 1–11. [[CrossRef](#)]



© 2020 by the authors. Licensee MDPI, Basel, Switzerland. This article is an open access article distributed under the terms and conditions of the Creative Commons Attribution (CC BY) license (<http://creativecommons.org/licenses/by/4.0/>).

Article

Temperature-Related Corrosion Resistance of AISI 1010 Carbon Steel in Sulfolane

Julian Kubisztal ^{1,*} , Bożena Łosiewicz ¹ , Paulina Dybal ², Violetta Kozik ² and Andrzej Bak ^{2,*} 

¹ Institute of Materials Engineering, University of Silesia in Katowice, 75 Pulku Piechoty 1A, 41-500 Chorzow, Poland; bozena.losiewicz@us.edu.pl

² Institute of Chemistry, University of Silesia in Katowice, Szkolna 9, 40-007 Katowice, Poland; pdybal@us.edu.pl (P.D.); violetta.kozik@us.edu.pl (V.K.)

* Correspondence: julian.kubisztal@us.edu.pl (J.K.); andrzej.bak@us.edu.pl (A.B.); Tel.: +48-032-359-1397 (A.B.)

Received: 9 April 2020; Accepted: 1 June 2020; Published: 4 June 2020



Abstract: Sulfolane-induced corrosion can lead to severe impairment in industrial systems. Therefore, determination of solvent corrosivity is valid. Under standard conditions, pure sulfolane is considered to be thermally stable and chemically inert, hence non-aggressive towards carbon/stainless steel. Unfortunately, the sulfolane-evoked corrosion of the industrial installations is observed for sulfolane-based systems polluted by small quantities of oxygen, water and some oxidizing agents. Moreover, sulfolane decomposition with formation of corrosive (by-)products can be escalated by some process parameters, e.g., temperature. The main objective of this study was to determine the corrosion resistance of AISI 1010 steel immersed in sulfolane at temperatures ranging from 25 to 230 °C. Evaluation of the corrosion damage was carried out using electrochemical techniques and scanning probe/electron microscopy, respectively. The general corrosion tendency, corrosion rate and surface corrosion degree were taken into account as well. It was noticed that the corrosion rate linearly increases with the enhancement of sulfolane temperature. Moreover, the interfacial reaction of steel with sulfolane resulted in the formation of corrosion product layer, which is a physical barrier between the corrosive environment and steel improving corrosion resistance of the latter. In fact, the increment of the sulfolane temperature caused a gradual breakdown of the protective layer and the increase in the corrosion degree of the investigated steel. Finally, it was found that the corrosion degree doubles approximately every 42 °C.

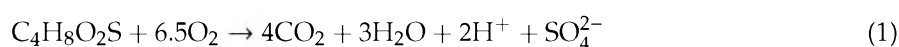
Keywords: AISI 1010 carbon steel; sulfolane; corrosion resistance; solvent temperature; electrochemical techniques

1. Introduction

A worldwide rise of atmospheric pollution due to the expansion of industrial/agricultural areas and urban settlements is a peculiar ‘landmark’ of the modern civilization. The global ecosystem is being confronted with volatile organic compounds (VOCs) as well as inorganic odorous compounds (VICs) that pose hazards to the health of human beings and plants vegetation forming a significant part of indoors/outdoors pollution [1–3]. The individual sulfur derivatives exert some irritant and toxic effects, being classified as a potential mutagenic and carcinogenic risk factors [4]. In particular, a valid subset of air/water/soil pollutants, composed of sulfur-containing derivatives and their metabolites, namely ‘old devils of green chemistry’, has detrimental impact on human health following long-term exposure [5]. The demand for environmental protection and necessity to diminish the ecosystem burden is the major driving force that pushes the industry decision-makers to develop and/or optimize the sustainable,

operationally simple manufacturing technologies; however, some industrially-engineered solvents are still harmful to nature [6]. The reduction of sulfur-based compounds (RSCs) from the unprocessed natural/industrial off-gasses can be achieved in a liquid/liquid or liquid/vapor extraction processes, although the design of the ‘green’ solvents and cost-effective, large-scale procedures represents a relevant challenge [7].

An appealing alternative to extensively employed extractive liquids in the dearomatization of petroleum fractions or sweetening of sour gases in the petrol-related industry is sulfolane (SFL) [8]. Although the spelling ‘sulfolane’ may be astonishing for British English users this name has been accepted as the generic name for hydrogenated sulfones of butadiene with a four-membered carbon ring and sulfonyl functional group (=SO₂) [9]. On the other hand, sulfolane is also known under a variety of synonyms/numbers including thiolane 1,1-dioxane (IUPAC), 2,3,4,5-tetrahydrothiophene-1,1-dioxide (systematic), thiocyclopentane-1,1-dioxide, (cyclo) tetramethylene sulphone, dihydrobutadiene sulphone, sulphoxaline, 126-33-0 (CAS) or 204-783-1 (EINECS), respectively. SFL (C₄H₈O₂S) is a versatile dipolar aprotic solvent with a high oxidation potential (> 6.35 V) that is highly soluble in water (1.266 × 10⁶ mg/L at 20 °C) [10,11]. Unfortunately, the extensive SFL production and usage in industry has brought an increase in issues with liquid storage security; unintended leakage from extraction units in refineries or gas plants into the surrounding environment proved inevitable, severely affecting the ecology of neighboring areas [12]. Once in the environment, SFL is vulnerable to long-distance movement into groundwater and subsequent migration to domestic wells, deteriorating water sensory properties [13]. Due to restricted data pertaining to absorption, distribution, metabolism, excretion and toxicity (ADME-Tox) related to acute inhalation or intraperitoneal exposure to SFL-rich aqueous solutions, the sulfolane-based liquids in the environmental/biological systems were targeted for extensive scrutiny [14]. Potential neurotoxicity of dose-related SFL/water mixtures was investigated in the inhalation studies of aerosolized liquid in various rodent species [15]. The fate of well-absorbed radio-labeled [2,5-¹⁴C] or [³H] or [³⁵S] sulfolane was monitored to specify *in vivo* metabolic path(s) of unchanged sulfolane content or its metabolites following oral/intravenous/dermal administration. Since the toxicokinetic pattern of SFL disposition and clearance cannot be directly foreseen in the human body based on the quantitative ADME-Tox rodent models, it is therefore still not clear whether SFL can be regarded as ‘magic extractor or bad actor’ [16,17]. In this context, it is natural to raise a question about environmentally friendly and low-cost chemical and/or biological protocols for treatment of SFL contaminated groundwater or soil wash water. The operational parameters for bioremediation potential of indigenous microbes at the polluted site were scrutinized revealing that the efficiency of SFL biodegradation is strongly dependent on the dissolved oxygen (DO) level according to the aerobic mineralization formula [18]:



The application of a bio-augmentation strategy that assumes the employment of co-aggregated bacterial consortia considerably improved the SFL removal [19]. The nutritional supplement of diverse microbial communities should be controlled at the sufficient C:N:P ratio level to ensure the enhanced *in situ* degradation of the target pollutant. In other words, moderate temperature and proper addition of bio-stimulating agents that increase the concentration of the biomass in the system seem to refine SFL bioremediation capability. *Ex situ* soil washing conjugated with the advanced oxidation processes (AOPs) were applied for the purification of SFL-containing soil wash water using the strong oxidizing potential of hydroxyl radicals (·OH) [20]. A multitude of processes for ·OH radical generation makes the AOPs approach an attractive alternative to the conventional SFL/water treatment methods. The impact of experimental parameters including water/soil ratio, number of extraction cycles or shaking time was analyzed for the synthetic (model) water and the real SFL-contaminated groundwater samples [21]. The oxidation-related treatment of SFL-polluted soil wash water was performed using UV/H₂O₂, UV/O₃, alkaline ozonation and neutral Fenton reagents coupled with pH, chemical dosage of H₂O₂ and ethylenediaminetetraacetic acid chelated iron (FeEDTA), O₃ flow rate and ultraviolet-C light

controlling, respectively. The removal efficiency (RE) of SFL pollutant (>99%) transferred (82–93%) to aqueous phase was found for the scrutinized water/soil fractions along with mixing periods employing UVC irradiation and adequate H_2O_2 concentration (200 mg/L in undiluted sample), whereas neutral Fenton reagents performed pretty poorly (RE < 50%) [22]. It seems that AOPs revealed noticeable potential to degrade SFL in the contaminated water with the generation of non-toxic (by-)products and comprehensive SFL mineralization [23].

Due to shortcomings and operational costs of SFL-polluted soil/water treatment a question naturally appears about the main causes for unforeseen/accidental SFL leakage, as it is known that pure liquid is non-aggressive to steel under the standard operating conditions [24]. Unfortunately, the SFL-induced corrosion of the industrial installations is observed for SFL-based systems polluted by small quantities of oxygen, water and oxidizing agents such as chlorates, nitrates or peroxides [25]. Moreover, the SFL decomposition with formation of corrosive (by-)products can be escalated by some process parameters, e.g., temperature [26]. The sulfolane synthesis, application of sulfolane as an extractive solvent due to its ‘unique’ physicochemical properties, the potential of sulfolane to cause equipment corrosion and subsequent spills, the possible risk for groundwater contamination, danger for human health and ways of sulfolane biodegradation are reviewed briefly in our previous works [16,25].

It should be emphasized that there is a gap on the path leading from data to knowledge pertaining to the detailed quantitative assessment of the effect exerted by individual impurities or operational variables on the SFL-induced corrosion of carbon and alloyed steels. In fact, carbon steel is quite commonly used in the oil and gas industry due to its availability, constructability and relative low cost of production. On the other hand, the susceptibility to corrosion (low corrosion resistance) imposes boundaries on the practical longevity of carbon steel applications, petrochemical pipes are especially prone to corrosion damage due to the erosive/corrosive nature of the produced fluids or gases [26]. Thus, the principal objective of the presented study was to analyze the impact of sulfolane temperature on general corrosion tendency, corrosion rate and corrosion degree of AISI 1010 steel.

2. Materials and Methods

2.1. Set for Corrosion of AISI 1010 Steel in Sulfolane

The test material was AISI 1010 low carbon steel in the annealed state containing 0.1 wt.% C. Before the corrosion test, the steel samples were degreased in acetone. The corrosion process of as-obtained AISI 1010 steel ($89 \times 20 \times 2 \text{ mm}^3$) in sulfolane (chemically pure $\geq 99\%$, $\leq 0.2 \text{ vol.}\%$ of water) was conducted in a home-made sealed vessel. The detailed description of the vessel construction and the equipment used in corrosion test can be found elsewhere [25]. The sulfolane temperature was set to 25, 95, 180 and 230 °C. For each temperature the immersion time was 96 h. To reduce contact of sulfolane with air, a protective layer of inert gas (99.995% Ar) was formed over its surface. After 96 h of experiment, the vessel was cooled and the AISI 1010 steel electrodes were disassembled and rinsed in acetone.

2.2. Electrochemical Tests of AISI 1010 Steel

A series of electrochemical tests were carried out for AISI 1010 steel covered with corrosion products formed after 96 h of immersion in the sulfolane at temperatures of 25, 95, 180 and 230 °C. Measurements were conducted in a thermostated three-electrode cell filled with sulfolane at the temperature of 25 °C using electrochemical system PARSTAT 2273 (Princeton Applied Research, Oak Ridge, TN, USA). Working and counter electrodes were AISI 1010 steel and platinum plates with geometric surface areas of 8 and 100 cm^2 , respectively. The reference electrode was a saturated calomel electrode (SCE) placed ca. 0.2 cm from the working electrode using a Luggin capillary. Ohmic drop $\Delta E = jR_s$ (V) was estimated using measured current density (j) and solution resistance (R_s). Solution resistance was calculated using equation $R_s = l\kappa^{-1}$ ($\Omega \cdot \text{cm}^2$) where l is the distance between Luggin

capillary and AISI 1010 steel surface (0.2 cm), κ is the sulfolane conductivity ($0.35 \mu\text{S}\cdot\text{cm}^{-1}$ at 25°C [27]). The sulfolane resistance was equal to $0.57 \text{ M}\Omega\cdot\text{cm}^2$. The open circuit potential (OCP) was registered for 60 min. Next, polarization curves $j = f(E)$ (E is the electrode potential) were recorded in the range $\pm 150 \text{ mV}_{\text{SCE}}$ versus OCP using the linear sweep voltammetry technique with the potential sweep rate $v = 10 \text{ mV}\cdot\text{min}^{-1}$. Using $j = f(E)$ curves with compensated ohmic drop and equation:

$$j = j_{\text{corr}} \left\{ e^{\left[\frac{\ln 10(E-E_{\text{corr}})}{\beta_a} \right]} - e^{-\left[\frac{\ln 10(E-E_{\text{corr}})}{\beta_c} \right]} \right\} \quad (2)$$

corrosion current density (j_{corr}), corrosion potential (E_{corr}) as well as anodic (β_a) and cathodic (β_c) Tafel slopes were determined. In addition, the Stern-Geary coefficient (B), polarization resistance (R_p) and corrosion rate (CR) were calculated according to the following equations:

$$B = \frac{\beta_a \beta_c}{\ln 10(\beta_a + \beta_c)} \quad (3)$$

$$R_p = \frac{B}{j_{\text{corr}}} \quad (4)$$

$$CR = k \frac{EW}{\rho} j_{\text{corr}} \quad (5)$$

where ρ is the material density, EW is the material equivalent weight and k is a coefficient which determines the unit of corrosion rate. For the investigated AISI 1010 steel electrodes $\rho = 7.86 \text{ g}\cdot\text{cm}^{-3}$, $EW = 27.923$ (valence for Fe was assumed as 2) and $k = 3.27 \cdot 10^{-3} \text{ mm}\cdot\text{g}\cdot\mu\text{A}^{-1}\cdot\text{cm}^{-1}\cdot\text{year}^{-1}$, which gives the corrosion current density expressed in $\mu\text{A}\cdot\text{cm}^{-2}$ corrosion rate in $\text{mm}\cdot\text{year}^{-1}$. Note that low value of the sulfolane conductivity at 25°C causes the measured current to be very small, i.e., in the order of nanoamps or smaller, which may lead to some noise. Therefore, to visualize and interpret the obtained data more accurately, noise was removed using Savitzky-Golay smoothing algorithm [28] and OriginPro 2018 software (OriginLab, Northampton, MA, USA).

2.3. Surface Analysis of AISI 1010 Steel

Qualitative and quantitative surface analysis of AISI 1010 steel electrodes was carried out using scanning electron microscope (SEM) JEOL JSM-6480 (JEOL Ltd., Tokyo, Japan), equipped with an energy dispersive X-ray spectroscopy (EDS, JEOL Ltd., Tokyo, Japan). Obtained SEM images were converted to black and white (black color corresponds to the corroded areas) and next the corrosion degree (CD) was calculated according to the following equation:

$$CD = \frac{\text{total corroded area}}{\text{total area of an image}} 100\% \quad (6)$$

The EDS technique allowed to determine the distribution of iron and carbon elements on the surface of AISI 1010 steel.

Contact potential difference (CPD) maps were registered for the studied electrodes using a scanning electrochemical workstation PAR M370 (Princeton Applied Research, Oak Ridge, USA) equipped with a tungsten Kelvin probe (KP, $\phi 500 \mu\text{m}$, Princeton Applied Research, Oak Ridge, USA). The scanning area was $4 \times 4 \text{ mm}^2$ and the distance between the sample and the probe was c.a. $90 \mu\text{m}$. Approximation of the histograms of the CPD values using Gaussian function given by the equation:

$$g(\text{CPD}) = \frac{1}{\sigma \sqrt{2\pi}} e^{-\frac{1}{2} \left(\frac{\text{CPD} - \text{CPD}_{\text{av}}}{\sigma} \right)^2} \quad (7)$$

allowed to estimate the average value of contact potential difference (CPD_{av}) and its standard deviation (σ) that describe quantitatively the material surface properties. The detailed description of the preparation of histograms can be found elsewhere [29,30].

3. Results and Discussion

3.1. Corrosion Resistance Analysis of AISI 1010 Steel

Variations of the OCP measured for AISI 1010 steel electrodes in sulfolane for 60 min are illustrated in Figure 1. Using $OCP = f(t)$ curves, the average values of OCP and corresponding standard errors (SE) were determined and are reported in Table 1. One can observe that the average value of OCP decreases with increased sulfolane temperature. In particular, when the temperature increases from 25 to 230 °C, the OCP value decreases by ca. 175 mV_{SCE} and the steel electrode reaches the most negative potential among all tested. Such behavior indicates an increase in the thermodynamic tendency to the corrosion process, thus deterioration of corrosion resistance of AISI 1010 steel. It was found that, up to about 180 °C, standard errors of the mean decrease and then increase, which may be caused by sulfolane decomposition at temperatures over 200 °C. On the one hand, sulfolane decomposition increases the corrosiveness of the environment. On the other hand, the heterogeneity of the surface geometry and/or chemical composition causes that some of its areas are more electrochemically active than others. These two factors generate some distribution of the potential on the material surface. It should be added that corrosion product layer influences the electrochemical parameters as well. Nevertheless, after 60 min relatively stable value of open circuit potential can be observed for all the investigated electrodes.

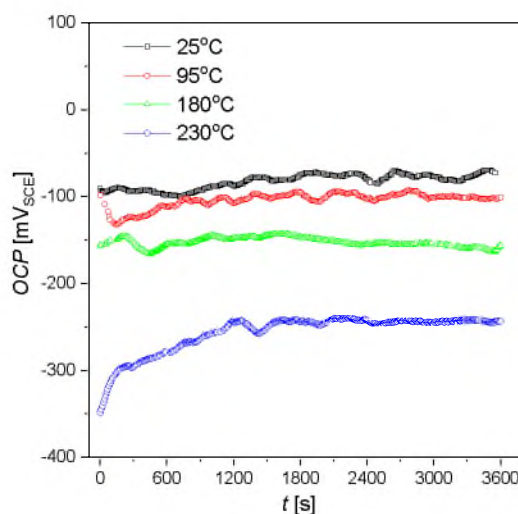


Figure 1. Open circuit potential for the AISI 1010 steel electrodes immersed in sulfolane at 25, 95, 180, and 230 °C; V_{SCE} is the electrode potential measured versus saturated calomel electrode.

Table 1. Average value of open circuit potential (OCP_{av}) and corresponding standard error (SE) determined for the AISI 1010 steel electrodes immersed in sulfolane at 25, 95, 180, and 230 °C; V_{SCE} is the electrode potential measured versus saturated calomel electrode.

| Parameter | 25 °C | 95 °C | 180 °C | 230 °C |
|---------------------------------|-------|--------|--------|--------|
| OCP_{av} (mV _{SCE}) | −81.2 | −103.8 | −152.6 | −255.7 |
| SE (mV _{SCE}) | 0.7 | 0.5 | 0.3 | 1.2 |

Polarization curves for the AISI 1010 steel electrodes immersed in sulfolane at 25, 95, 180, and 230 °C are shown in Figure 2, while electrochemical parameters obtained using registered curves and Equation (2) are reported in Table 2.

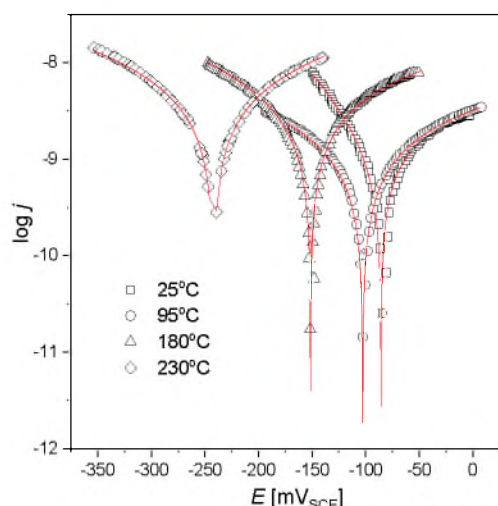


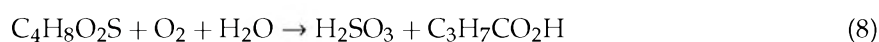
Figure 2. Polarization curves for the AISI 1010 steel electrodes immersed in sulfolane at 25, 95, 180, and 230 °C; symbols—experimental data, solid lines—fit of the Equation (2); V_{SCE} is the electrode potential measured versus saturated calomel electrode.

Table 2. Electrochemical parameters for the AISI 1010 steel electrodes immersed in sulfolane at 25, 95, 180, and 230 °C; V_{SCE} is the electrode potential measured versus saturated calomel electrode.

| Temperature (°C) | E_{corr} (mV _{SCE}) | j_{corr} (nA·cm ⁻²) | β_a (mV _{SCE}) | β_c (mV _{SCE}) | B (mV _{SCE}) | R_p (MΩ·cm ²) |
|---------------------|------------------------------------|--------------------------------------|-----------------------------------|-----------------------------------|-----------------------------|--------------------------------|
| 25 | −85.6(4) | 2.6(1) | 219(14) | 80(2) | 25 | 9.6 |
| 95 | −104.1(4) | 4.2(2) | 776(46) | 485(22) | 130 | 30.8 |
| 180 | −154.5(2) | 6.8(2) | 471(14) | 299(6) | 79 | 11.7 |
| 230 | −242.1(7) | 7.5(1) | 336(52) | 318(43) | 71 | 9.5 |

Corrosion potential is a thermodynamic value that provides the information about the corrosion tendency of the material in a specific environment, while corrosion current density (j_{corr}) is a kinetic value which is proportional to the corrosion rate (CR) (see Equation (5)). It was found that for the AISI 1010 steel electrodes immersed in sulfolane corrosion potential (E_{corr}) corresponds to the open circuit potential. It was also stated that for a sulfolane temperature equal to 230 °C, the value of corrosion current density for tested steel is only ca. 7.5 nA·cm⁻², which corresponds to a corrosion rate of 87 nm·year⁻¹. However, an increase in the sulfolane temperature from 25 to 230 °C causes ca. 2.8-fold higher corrosion rate. Parameters j_{corr} and CR as a function of sulfolane temperature (T) are shown in Figure 3. One can see that both $j_{corr} = f(T)$ and $CR = f(T)$ dependencies are linear with the slopes of 0.29(2) nm·year⁻¹/°C and 0.025(1) nA·cm⁻²/°C, respectively. The calculated slopes can be interpreted as the rate of change of j_{corr} and CR per degree Celsius. The obtained values of E_{corr} , j_{corr} and CR indicate that the tendency to corrosion and corrosion rate of AISI 1010 steel increase with increased sulfolane temperature.

Generally, the decomposition temperature of sulfolane is ca. 230 °C. However, slow thermal decomposition with the formation of sulphur dioxide and butadiene already occurs at temperatures above 200 °C. Surprisingly, high decomposition rates may occur at temperatures of 175–190 °C for sulfolane contaminated with oxygen [24,31]. In the absence of water, sulphur dioxide does not react strongly with carbon steel however, in the presence of water and oxygen it forms highly corrosive sulfurous acid according to the following formula:



The calculated β_a and β_c values (see Table 2) indicate that for all investigated electrodes the rate determining step of the corrosion is the anodic process. For AISI 1010 steel electrodes anodic process can be associated with the iron oxidation:

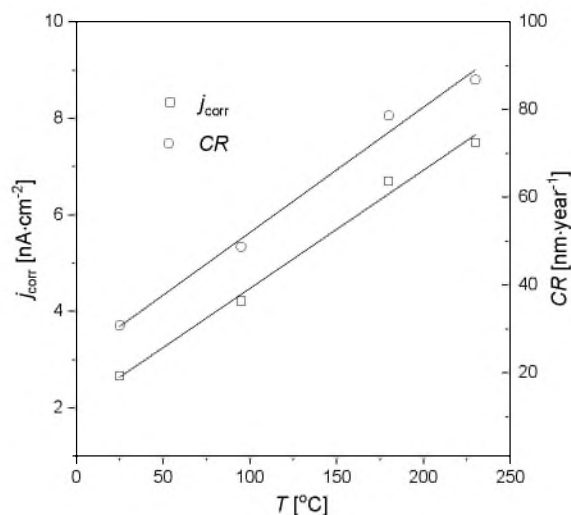


Figure 3. Corrosion current density (j_{corr}) and corrosion rate (CR) for the AISI 1010 steel electrodes immersed in sulfolane at 25, 95, 180, and 230 °C.

Taking into account Equation (8), the cathodic process coupled with the anodic may be the reduction of H^+ ions:



Using Equations (3) and (4) the Stern–Geary coefficients (B) and polarization resistance (R_p) were calculated and are shown in Table 2. One can see that for the AISI 1010 steel electrode immersed in sulfolane at 25 °C, the B value is equal to 25 mV, which corresponds to the active corrosion state. However, for electrodes immersed in sulfolane at 95, 180 and 230 °C, relatively high values of the parameter B (70–130 mV) were obtained, indicating the passive corrosion state for those materials. This fact can be explained by the reaction of carbon steel with sulphurous acid during the corrosion process. It causes the formation of ferrous sulfite (FeSO_3), which adheres to the steel surface and forms a layer that protects the alloy against further corrosion attack. Note that all obtained R_p values are of the order of $\text{M}\Omega\cdot\text{cm}^2$. However, the highest polarization resistance was determined for the electrode immersed at 95 °C. The obtained results indicate that the protective layer formed on the surface of the AISI 1010 steel may be a physical barrier between the corrosive environment and the material improving the corrosion resistance of the latter. Nevertheless, an increase in the sulfolane temperature to 180 °C and next to 230 °C cause breakdown of the protective layer and increase in the corrosion degree.

3.2. Surface Analysis of AISI 1010 Steel

The SEM/EDS images of the AISI 1010 steel surface without etching of corrosion products are shown in Figures 4 and 5, respectively. For all investigated electrodes one can see numerous defects of different size and depth. Corrosion degree (CD) of AISI 1010 steel electrodes was estimated using SEM images and corresponding black and white images shown in Figure 4. As shown in Figure 6, the higher the temperature, the higher the corrosion degree. It was found that the corrosion degree of AISI 1010 steel immersed in sulfolane doubles approximately every 42 °C. Temperature increase leads to a higher corrosion rate (and hence higher corrosion degree) because cathodic and anodic reactions

occur faster (see the β_a and β_c values in Table 2). Figure 5 shows distribution maps of iron and carbon elements on the AISI 1010 steel surface (without etching of corrosion products). The maps show that iron and carbon elements are homogeneously distributed on the material surface. However, the areas affected by corrosion are characterized by lower local amount of iron, which is obvious considering that it dissolves in such areas (see Equation (9)).

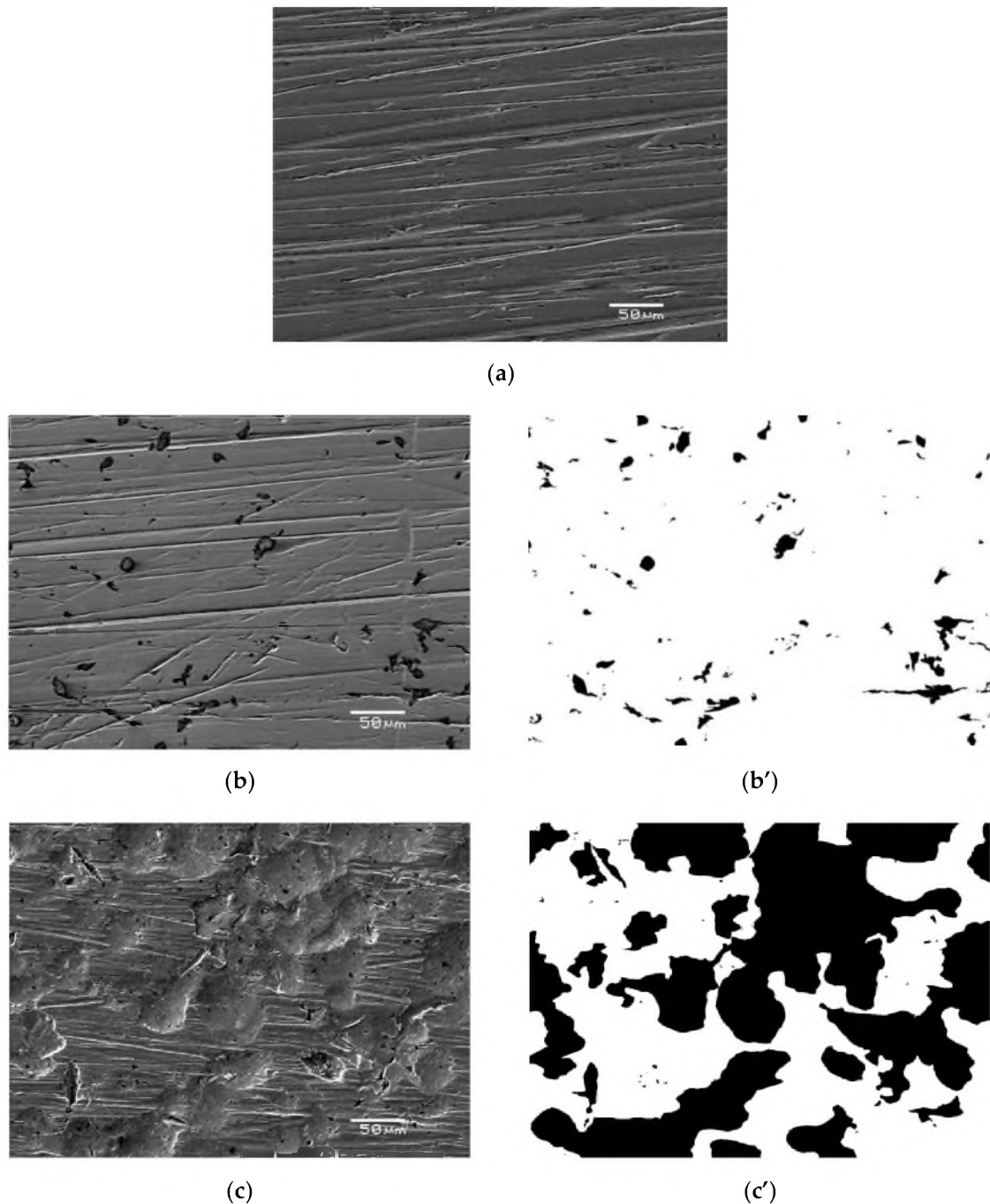


Figure 4. Exemplary scanning electron microscope (SEM) images for the AISI 1010 steel electrode in initial state (a) and immersed in sulfolane at 95 °C [25] (b) and 230 °C (c) as well as corresponding black and white images (b', c').

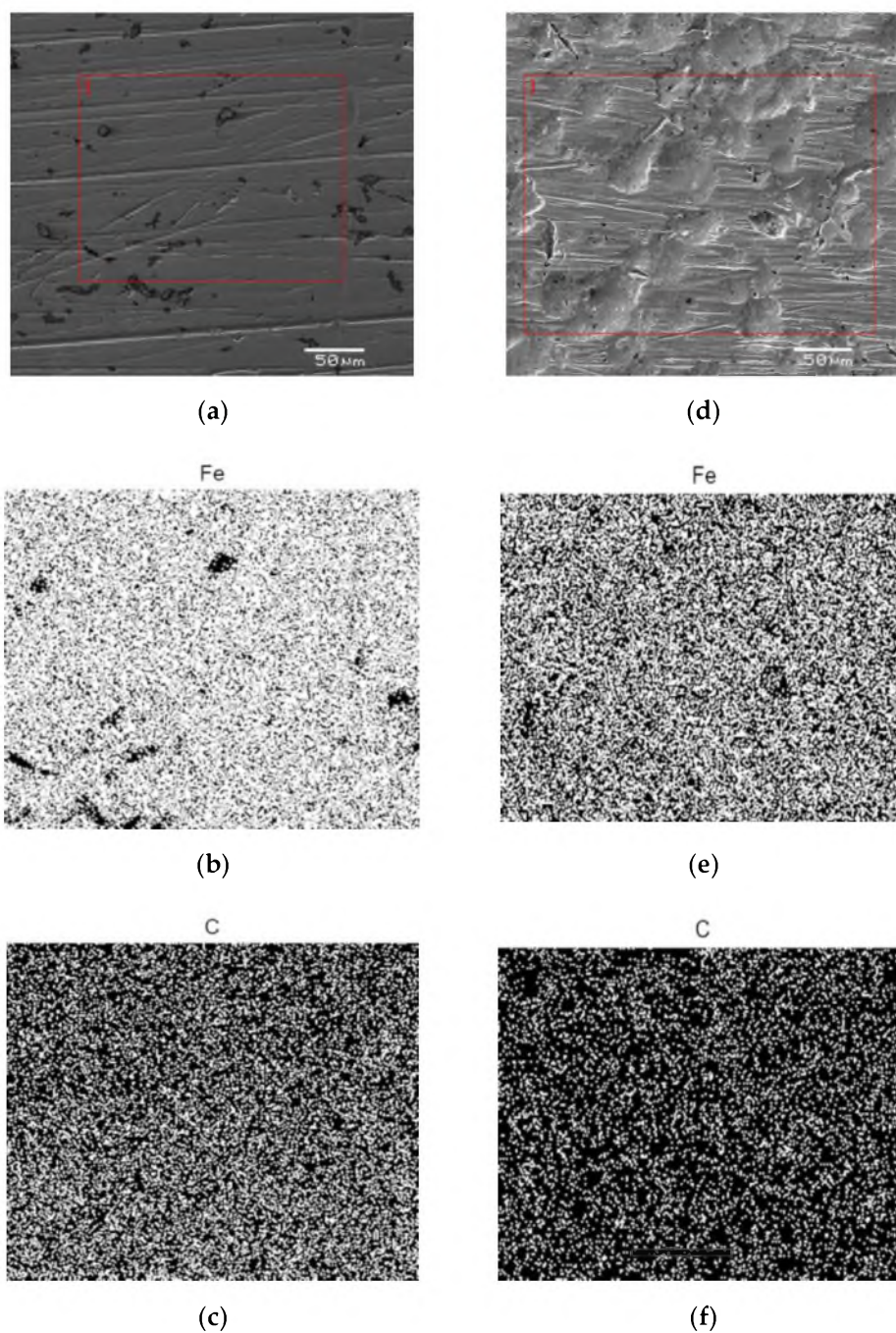


Figure 5. Exemplary images of iron and carbon elements distribution on the surface of AISI 1010 steel electrodes immersed in sulfolane at 95 °C (a–c) and 230 °C (d–f).

Contact potential difference (CPD) maps for the AISI 1010 steel electrodes are shown in Figure 7a–d. For each map, a corresponding histogram was prepared, as illustrated in Figure 8. Fitting the histograms with the Gaussian function (Equation (7)) allowed to quantify the material surface properties. In particular, it enabled to determine the average value of contact potential difference (CPD_{av}) and its standard deviation σ that are reported in Table 3.

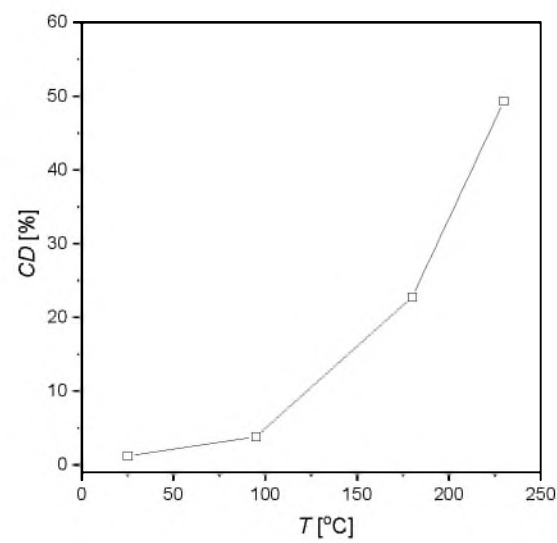


Figure 6. Corrosion degree (CD) for the AISI 1010 steel electrodes immersed in sulfolane at 25, 95, 180, and 230 °C.

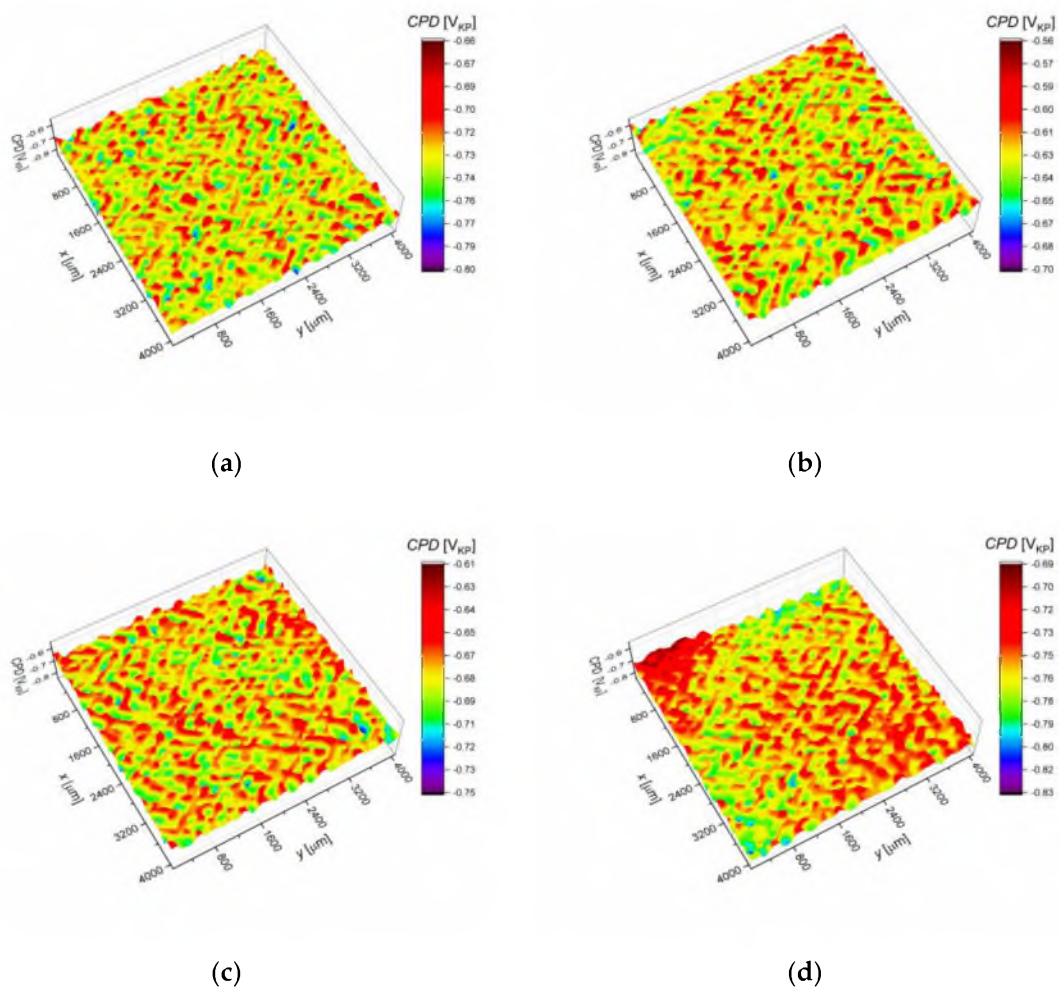


Figure 7. Contact potential difference (CPD) maps for the AISI 1010 steel electrodes immersed in sulfolane at 25 (a), 95 (b), 180 (c), and 230 °C (d); V_{KP} is the voltage measured versus Kelvin probe.

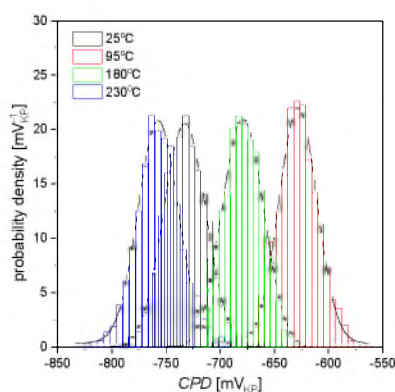


Figure 8. Histograms of contact potential difference (CPD) for maps shown in Figure 7; solid lines—fit of the Gaussian distribution; V_{KP} is the voltage measured versus Kelvin probe.

Table 3. Statistical parameters for the contact potential difference (CPD) maps of the AISI 1010 steel electrodes immersed in sulfolane at 25, 95, 180, and 230 °C; CPD_{av} is the average value and σ is the standard deviation; V_{KP} is the voltage measured versus Kelvin probe.

| Parameter | 25 °C | 95 °C | 180 °C | 230 °C |
|--------------------------------|-----------|-----------|-----------|-----------|
| CPD_{av} (mV _{KP}) | −732.8(4) | −628.3(4) | −679.2(4) | −757.3(3) |
| σ (mV _{KP}) | 19.6(5) | 17.5(5) | 18.4(5) | 19.3(6) |

The AISI 1010 steel electrode immersed in sulfolane at 25 °C (Figure 7a) is characterized by about 100 mV_{KP} lower CPD_{av} in comparison with the sample immersed in sulfolane at 95 °C (Figure 7b). Note that the sample immersed in sulfolane at 95 °C has the highest CPD_{av} value among all the investigated electrodes. This can be explained by the fact that a certain layer of corrosion product is formed on the electrode surface. However, further increase in the temperature (to 180 and 230 °C) results in the discontinuities of the corrosion product layer and a decrease in CPD_{av} value (see Figure 7c,d). AISI 1010 steel electrode immersed in sulfolane at 230 °C (Figure 7d) is characterized by the smallest value of CPD_{av} . Moreover, CPD_{av} and R_p as a function of temperature are characterized by a similar trend. It was also found that the spread of the CPD distribution from the average (represented by σ , Table 3) is the smallest for the AISI 1010 steel electrode immersed in sulfolane at 95 °C and increases with increased temperature. The obtained results show that the AISI 1010 steel electrode immersed in sulfolane at 95 °C is characterized by the most uniform surface among all the investigated electrodes.

4. Conclusions

1. Thermodynamic tendency for the corrosion process, as well as the corrosion rate of the AISI 1010 steel, increase with increased sulfolane temperature. In particular, an increase in the sulfolane temperature from 25 to 230 °C results in a decrease in corrosion potential value by ca. 175 mV (Figure 1, Table 1) and, simultaneously, a 2.8-fold increase in the corrosion rate (Figure 3, Table 2).
2. The highest polarization resistance (Table 2) and average contact potential difference (Table 3) were found for the AISI 1010 steel immersed in sulfolane at 95 °C; thus this electrode is characterized by the most compact and uniform surface among all the investigated ones.
3. The corrosion product layer formed on the surface of the AISI 1010 steel electrodes in sulfolane is a physical barrier between the corrosive environment and the material and partially protects the alloy against further corrosion attack.
4. An increase in the sulfolane temperature caused a gradual breakdown of the protective layer and an increase in the corrosion degree. It was found that the corrosion degree of AISI 1010 steel immersed in sulfolane doubles approximately every 42 °C (Figure 6).

Author Contributions: J.K., B.L., V.K., A.B.—conceptualization, methodology, investigation, formal analysis, article writing and editing, P.D.—data curation, article editing. All authors have read and agreed to the published version of the manuscript.

Funding: This research received no external funding.

Acknowledgments: We would like to profoundly acknowledge Honeywell Process Solutions for any help.

Conflicts of Interest: The authors declare no conflict of interest.

References

1. Curtis, L.; Rea, W.; Smith-Willis, P.; Fenyves, E.; Pan, Y. Adverse health effects of outdoor air pollutants. *Environ. Int.* **2006**, *32*, 815–830. [[CrossRef](#)] [[PubMed](#)]
2. Atkinson, R.; Arey, J. Atmospheric degradation of volatile organic compounds. *Chem. Rev.* **2003**, *103*, 4605–4638. [[CrossRef](#)] [[PubMed](#)]
3. Barro, R.; Regueiro, J.; Llompart, M.; Garcia-Jares, C. Analysis of industrial contaminants in indoor air: Part 1. Volatile organic compounds, carbonyl compounds, polycyclic aromatic hydrocarbons and polychlorinated biphenyls. *J. Chromatogr. A* **2009**, *1216*, 540–566. [[CrossRef](#)] [[PubMed](#)]
4. Huang, Y.; Ho, S.S.H.; Lu, Y.; Niu, R.; Xu, L.; Cao, J.; Lee, S. Removal of indoor volatile organic compounds via photocatalytic oxidation: A short review and prospect. *Molecules* **2016**, *21*, 56. [[CrossRef](#)]
5. Bak, A.; Kozik, V.; Dybal, P.; Sulowicz, S.; Kasperczyk, D.; Kus, S.; Barbusinski, K. Abatement robustness of volatile organic compounds using compact trickle-bed bioreactor: Biotreatment of styrene, ethanol and dimethyl sulfide mixture in contaminated airstream. *Int. Biodeterior. Biodegr.* **2017**, *119*, 316–328. [[CrossRef](#)]
6. Wagh, R.B.; Gund, S.H.; Nagarkar, J.M. An eco-friendly oxidation of sulfide compounds. *J. Chem. Sci.* **2016**, *128*, 1321–1325. [[CrossRef](#)]
7. Angaji, M.T.; Ghanbarabadi, H.; Gohari, F.K.Z. Optimizations of sulfolane concentration in propose Sulfinol-M solvent instead of MDEA solvent in the refineries of Sarakhs. *J. Nat. Gas Sci. Eng.* **2013**, *15*, 22–26. [[CrossRef](#)]
8. Tilstam, U. Sulfolane: A versatile dipolar aprotic solvent. *Org. Process Res. Dev.* **2012**, *16*, 1273–1278. [[CrossRef](#)]
9. Zaretskii, M.I.; Rusak, V.V.; Chartov, E.M. Sulfolane and dimethyl sulfoxide as extractants. *Coke Chem.* **2013**, *56*, 266–268. [[CrossRef](#)]
10. Shah, S.M.; Wahba, M.; Yu, L.; Achari, G.; Habibi, H.R. Health impact assessment of sulfolane on embryonic development of zebrafish (*Danio rerio*). *Toxics* **2019**, *7*, 42. [[CrossRef](#)]
11. Wang, S.; Wei, C.; Ding, W.; Zou, L.; Gong, Y.; Liu, Y.; Zang, L.; Xu, X. High-voltage sulfolane plasticized UV-curable gel polymer electrolyte. *Polymers* **2019**, *11*, 1306. [[CrossRef](#)] [[PubMed](#)]
12. Saint-Fort, R. Sulfolane attenuation by surface and subsurface soil matrices. *J. Environ. Sci. Health A* **2006**, *41*, 1211–1231. [[CrossRef](#)] [[PubMed](#)]
13. Kasanke, C.P.; Leight, M.B. Factors limiting sulfolane biodegradation in contaminated subarctic aquifer substrate. *PLoS ONE* **2017**, *12*, 1–10. [[CrossRef](#)] [[PubMed](#)]
14. Thompson, C.M.; Gaylor, D.W.; Tachovsky, J.A.; Perry, C.; Caracostas, M.C.; Haws, L.C. Development of a chronic noncancer oral references dose and drinking water screening level for sulfolane using benchmark dose modelling. *J. Appl. Toxicol.* **2013**, *33*, 1395–1406. [[CrossRef](#)] [[PubMed](#)]
15. Waidyanatha, S.; Black, S.R.; Blystone, C.R.; Patel, P.R.; Watson, S.L.; Snyder, R.W.; Fennell, T.R. Disposition and metabolism of sulfolane in Harlan Sprague Dawley rats and B6C3F1/N mice and in vitro in hepatocytes from rats, mice, and humans. *Xenobiotica* **2020**, *4*, 442–453. [[CrossRef](#)]
16. Bak, A.; Kozik, V.; Dybal, P.; Kus, S.; Swietlicka, A.; Jampilek, J. Sulfolane: Magic extractor or bad actor? Pilot-scale study on solvent corrosion potential. *Sustainability* **2018**, *10*, 3677. [[CrossRef](#)]
17. Silinski, M.A.R.; Uenoyama, T.; Cooper, S.D.; Fernando, R.A.; Robinson, V.G.; Waidyanatha, S. Development and validation of an analytical method for quantitation of sulfolane in rat and mouse plasma by GC–MS. *J. Anal. Toxicol.* **2019**, *43*, 477–481. [[CrossRef](#)]
18. Yang, C.F.; Liu, S.H.; Su, Y.M.; Chen, Y.R.; Lin, C.W.; Lin, K.L. Bioremediation capability evaluation of benzene and sulfolane contaminated groundwater: Determination of bioremediation parameters. *Sci. Total Environ.* **2019**, *648*, 811–818. [[CrossRef](#)]
19. Khan, M.F.; Yu, L.; Tay, J.H.; Achari, G. Coaggregation of bacterial communities in aerobic granulation and its application on the biodegradation of sulfolane. *J. Hazard. Mater.* **2019**, *377*, 206–214. [[CrossRef](#)]

20. Izadifard, M.; Achari, G.; Langford, C.H. Mineralization of sulfolane in aqueous solutions by Ozone/CaO₂ and Ozone/CaO with potential for field application. *Chemosphere* **2018**, *197*, 525–540. [[CrossRef](#)]
21. Izadifard, M.; Achari, G.; Langford, C.H. Degradation of sulfolane using activated persulfate with UV and UV-Ozone. *Water Res.* **2017**, *125*, 325–331. [[CrossRef](#)]
22. Brandão, M.; Yu, L.; García, C.; Achari, G. Advanced oxidation based treatment of soil wash water contaminated with sulfolane. *Water* **2019**, *11*, 2152. [[CrossRef](#)]
23. Karimi, B.; Ghoreishi-Nezhad, M.; Clark, J.H. Selective oxidation of sulfides to sulfoxides using 30% hydrogen peroxide catalyzed with a recoverable silica-based tungstate interphase catalyst. *Org. Lett.* **2005**, *7*, 625–628. [[CrossRef](#)] [[PubMed](#)]
24. Schneider, D.F. Avoid sulfolane regeneration problems. *Chem. Eng. Progress* **2004**, *100*, 34–39.
25. Bak, A.; Losiewicz, B.; Kozik, V.; Kubisztal, J.; Dybal, P.; Swietlicka, A.; Barbusinski, K.; Kus, S.; Howaniec, N.; Jampilek, J. Real-time corrosion monitoring of AISI 1010 carbon steel with metal surface mapping in sulfolane. *Materials* **2019**, *12*, 3276. [[CrossRef](#)] [[PubMed](#)]
26. Mutahfar, F.; Aithan, G.; Iski, E.V.; Keller, M.W.; Shirazi, S.; Roberts, K.P. 31-Mechanistic modeling of erosion–corrosion for carbon steel. In *Trends in Oil and Gas Corrosion Research and Technologies*; El-Sherik, A.M., Ed.; Elsevier: London, UK, 2017; pp. 749–763. ISBN 9780081011058.
27. Mingy, L.; Zhong, J.; Xujiang, S. Cause of equipment corrosion and counter measures in the sulfolane recycling system of aromatics extraction unit. *Pet. Process Pe.* **2005**, *36*, 30–33.
28. Press, W.H.; Teukolsky, S.A.; Vetterling, W.T.; Flannery, B.P. *Numerical Recipes: The Art of Scientific Computing*, 3rd ed.; Cambridge University Press: Cambridge, UK, 2007; ISBN 9780521884075.
29. Kubisztal, J.; Kubisztal, M.; Haneczok, G. Quantitative characterization of material surface – application to Ni + Mo electrolytic composite coatings. *Mater. Charact.* **2016**, *122*, 45–53. [[CrossRef](#)]
30. Kubisztal, J.; Kubisztal, M.; Stach, S.; Haneczok, G. Corrosion resistance of anodic coatings studied by scanning microscopy and electrochemical methods. *Surf. Coat. Tech.* **2018**, *350*, 419–427. [[CrossRef](#)]
31. Othmer, K. *Encyclopedia of Chemical Technology*, 4th ed.; John Wiley & Sons: Hoboken, NJ, USA, 2001; ISBN 9780471238966.



© 2020 by the authors. Licensee MDPI, Basel, Switzerland. This article is an open access article distributed under the terms and conditions of the Creative Commons Attribution (CC BY) license (<http://creativecommons.org/licenses/by/4.0/>).

Article

Methotrexate and Cytarabine—Loaded Nanocarriers for Multidrug Cancer Therapy. Spectroscopic Study

Danuta Pentak ^{1,*}, Violetta Kozik ^{2,*}, Andrzej Bąk ³, Paulina Dybał ³, Aleksander Sochanik ⁴ and Josef Jampilek ^{5,*}

¹ Department of Materials Chemistry and Chemical Technology, Institute of Chemistry, University of Silesia, 40-006 Katowice, Poland

² Department of Synthesis Chemistry, Institute of Chemistry, University of Silesia, 40-006 Katowice, Poland

³ Department of Organic Chemistry, Institute of Chemistry, University of Silesia, 40-006 Katowice, Poland; andrzej.bak@us.edu.pl (A.B.); pdybal@us.edu.pl (P.D.)

⁴ Center for Translational Research and Molecular Biology of Cancer, Maria Skłodowska-Curie Memorial Cancer Center and Institute of Oncology, Gliwice Branch, 44-100 Gliwice, Poland; asochanik@gmail.com

⁵ Department of Pharmaceutical Chemistry, Faculty of Pharmacy, Comenius University, 832 32 Bratislava, Slovakia

* Correspondence: danuta.pentak@us.edu.pl (D.P.); violetta.kozik@us.edu.pl (V.K.); josef.jampilek@gmail.com (J.J.); Tel.: +48-323-591-446 (D.P.)

Academic Editor: Atanas G. Atanasov

Received: 30 September 2016; Accepted: 30 November 2016; Published: 8 December 2016

Abstract: Determining the properties of nanoparticles obtained by novel methods and defining the scope of their application as drug carriers has important practical significance. This article presents the pioneering studies concerning high degree incorporation of cytarabine (AraC) and methotrexate (MTX) into liposome vesicles. The main focus of this study were cytarabine-methotrexate-dipalmitoylphosphatidylcholine (DPPC) interactions observed in the gel and fluid phases of DPPC bilayers. The proposed new method of use the Transmittance_{2919/2850} ratio presented in our research is sensitive to subtle changes in conformational order resulting from rotations, kinks and bends of the lipid chains. The transition temperatures characterized by Fourier Transform Infrared Spectroscopy (FT-IR) were consistent with the results obtained by Differential Scanning Calorimetry (DSC). Transmission Electron Microscopy (TEM) was used in order to determine the size and shape of the liposomes obtained. The mutual interactions occurring between the drugs studied and the phospholipids were analyzed using the Nuclear Magnetic Resonance (NMR).

Keywords: delivery systems; cytarabine; methotrexate

1. Introduction

Important issues concerning transport of therapeutic substances, drug carriers and therapeutic delivery systems (TDS) include form of the drug, its formulation, structure and/or technology applied. The paramount objective is to modify and improve bio-availability of the therapeutic effect of the medicinal agent, and/or to minimize side effects by influencing its pharmacokinetic-pharmacological parameters. The premises of modern pharmaceutical technology are associated with a desire to achieve optimum therapeutic drug concentration at its site of action, usually by modifying the process of drug release. It has been estimated that approximately 40%–50% of new therapeutic substances would require the use of TDS [1].

The developments in material chemistry research, especially nanotechnology, have led to the acquisition of new biocompatible materials that can be used in formulating novel drug carriers. The results of these discoveries have translated into a number of medicinal TDS which have been registered by the FDA (US Food and Drug Administration) over the past few decades. Most TDS are

polymer-drug conjugates, where the polymer unit is made up of polyethylene glycol or copolymers of lactic acid and glycolic acid. Nonetheless, many drugs can also be transported by lipid-based structures, i.e., micelles and liposomes. Liposomes are spherical structures formed by a single lipid bilayer or multiple, concentric bilayers which enclose part of the aqueous medium in which they are suspended. This bilaminar structure is made up of amphiphilic phospholipids arranged in two adjacent layers. The hydrophilic portions of the lipids, forming the double shell of the liposome, are positioned towards the water phase, while the nonpolar lipophilic fatty acid chains of both lipid layers are directed towards each other to form an inner hydrophobic layer.

A notable feature of liposomes is their biocompatibility. Liposomal membrane composition similar to natural components of the cell membrane causes the liposomes to be non-toxic and biodegradable. Another important feature is their size. Depending on the method of liposome preparation, they may vary in size from dozens of nanometers to several micrometers, with a membrane thickness of approximately 4 nm. The size of liposomes is crucial for rate of their removal from the bloodstream by macrophages of the MPS (Mononuclear Phagocyte System). Shortly after injection into the blood circulatory system, liposomes start interacting with plasma proteins (opsonins), which, when adsorbed on the surface of liposomes, lead to their removal by the MPS. Liposomes with a diameter >100 nm are caught by the MPS much quicker and easier. On the other hand, small vesicles (<100 nm) have a longer circulation time in the bloodstream [2]. The use of small liposomes with a diameter of about 100 nm allows them to penetrate through the walls of blood vessels. This is particularly important at sites of inflammation, wherein the vessel walls exhibit considerable spaces between cells. The gaps are from 100 to 200 times larger than those occurring in healthy blood vessels [3,4]. Through these gaps, liposomes can easily penetrate and concentrate themselves at the site of inflammation. In the case of healthy tissues, vascular walls are poorly permeable, and the spaces between the cells range between approximately 20 to 40 nm. As a result, liposomes “do not exit” the bloodstream and remain there until they reach their destination or are removed. Liposomes remaining in the bloodstream for an extended period of time are biodegraded gradually, thereby providing a stable level of drug activity. This “passive targeting” is extensively used by nanotechnology-based delivery systems, including liposomes for drug delivery and treatment of tumors, bacterial or viral infections and many other diseases.

This article presents the pioneering studies concerning high degree incorporation of cytarabine (AraC) and methotrexate (MTX) (Figure 1) simultaneously into liposome vesicles obtained by a modified reverse-phase evaporation method (mREV).

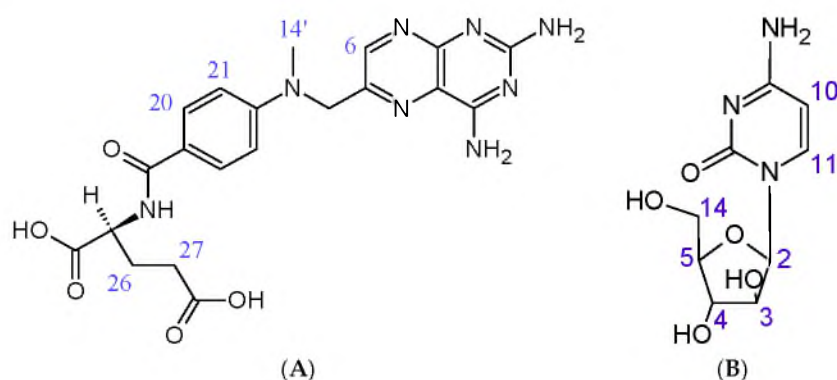


Figure 1. Chemical structures of (A) methotrexate; (B) cytarabine.

Based on the clinical studies, there is a lot of information that contain therapeutic protocols concerning the use of cytarabine and methotrexate together (cyclophosphamide, vincristine, methotrexate, leucovorin, cytarabine (COMLA), doxorubicin, methotrexate, vincristine, prednisone, leucovorin, cytarabine, cyclophosphamide, etoposide (AMOPLACE), carmustine, vincristine, cytarabine,

methotrexate (BVAM), fluorouracil, methotrexate, cytarabine, cyclophosphamide, doxorubicin, vincristine, prednisone (F-MACHOP), cyclophosphamide, high-dose methotrexate, high-dose cytarabine (HIC-COM), methotrexate, vincristine, prednisone, cytarabine, cyclophosphamide, etoposide (MOPLACE)). Until recently, commonly used monotherapy was increasingly being replaced by a combination and targeted therapy. Targeted therapy by the use of compounds that inhibit specific target molecules can provide new perspectives on the treatment of cancer. The use of multidrug therapy, in contrast to conventional chemotherapy, has many advantages. Cancer cells are attacked by multiple drugs that disrupt different stages of the cell reproduction cycle. For instance, minimization of side effects is another goal of combination therapy. The use of liposomes in the transport of drugs can minimize the occurrence of multidrug therapy side effects. It is noteworthy that the presented study was mainly focused on cytarabine-methotrexate-dipalmitoylphosphatidylcholine interactions in the 20–47 °C temperature range, i.e., in the gel ($P_{\beta'}$) and fluid (L_{α}) phases of dipalmitoylphosphatidylcholine (DPPC) bilayers.

The knowledge of drug carriers' thermotropic properties provides a lot of practical information at the primary studies stage. The extent and rate of drug release arising from thermotropic properties determine the practical application of newly obtained structures. The proposed new method of using the Transmittance_{2919/2850} ratio presented in our research is sensitive to subtle changes in conformational order resulting from rotations, kinks and bends of the lipid chains. The transition temperatures characterized by Fourier Transform Infrared Spectroscopy (FT-IR) were consistent with the results obtained by Differential Scanning Calorimetry (DSC). Transmission Electron Microscopy (TEM) was employed in order to determine the size and shape of the liposomes obtained. Mutual interactions occurring between both studied drugs and the phospholipids were analyzed using NMR.

The results presented herein are a continuation of research on the encapsulation of two drugs into liposomes, one of which has been cytarabine [5–8]. Cytarabine is a chemotherapeutic used to treat leukemia and lymphoma. The other drug studied herein, methotrexate, has been employed to treat breast, head and neck, lung and bladder neoplasms. However, the associated toxicity and side effects of both warrant evaluation of novel efficient delivery systems to improve the therapeutic efficiency of such drugs [9].

2. Results and Discussion

2.1. Liposome Properties

Several imaging techniques (SEM—Scanning Electron Microscopy, TEM, AFM—Atomic Force Microscopy, Confocal Microscopy) can be used to determine the size and shape of liposomes. Ruozi et al. suggested freeze–fracture to be the optimal method for studying biological samples in this context [10]. In the present study, we used a simpler and faster imaging procedure based on TEM. In this method, liposomes are embedded in a suitable electron-dense material providing high contrast and good reproducibility. Uranyl acetate (2%), which was used herein, penetrates only slightly into the interior of liposomes, and mostly binds to the phosphate groups of the external lipid layer. Thus, it allows for an assessment of the shape and size of the resulting liposomes (Figure 2). Based on these results, it was found that the $L_{DPPC/AraC/MTX}$ liposomes obtained via the mREV method are characterized by a regular spherical shape and a size of ≤ 120 nm.

The drugs used in the preparation of the liposomes were used at 1:1 molar ratio. The determination of the encapsulated cytarabine and methotrexate was carried out according to the method described by Kaiser et al. [11]. The encapsulation efficiency was determined as the mass ratio between the amount of the drug incorporated in liposomes and the ratio used in the liposome preparation. The encapsulation efficiencies of AraC and MTX in $L_{DPPC/AraC/MTX}$ were found to be 86.3% (AraC) and 86% (MTX). In order to determine the stability of the liposomal preparations, the percentage of cytarabine and methotrexate release from the liposomes was monitored for several weeks. The drug

release measurements were performed according to the method reported by Jin et al. [12]. The results of the stability study, based on weekly determinations of the release rate, are shown in Figure 3.

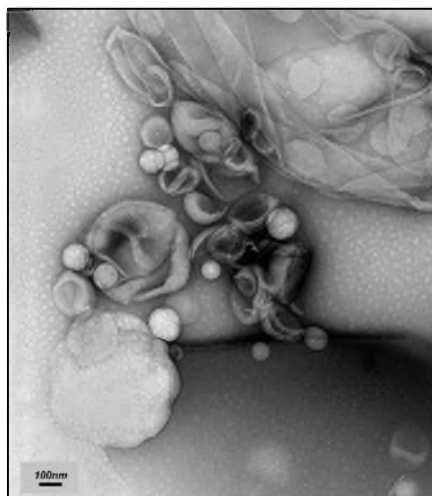


Figure 2. Transmission electron micrographs of liposomes containing cytarabine and methotrexate ($L_{DPPC/AraC/MTX}$) obtained by the modified reverse-phase evaporation method (mREV), negatively stained (2% uranyl acetate solution) on a carbon-coated copper grid, magnification: 50,000 times; at room temperature.

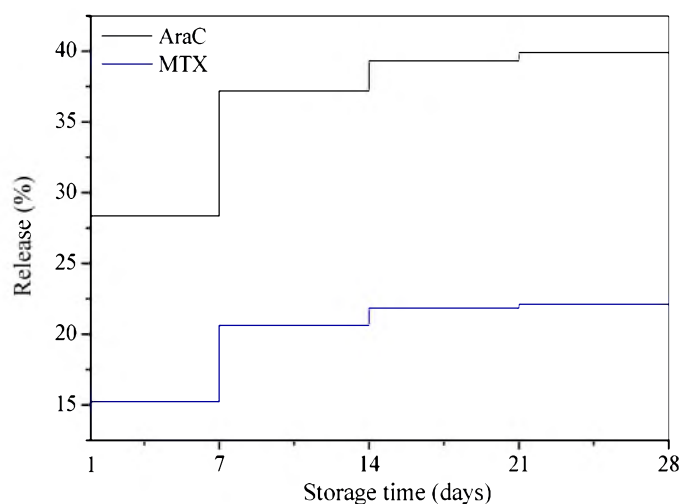


Figure 3. In vitro cytarabine (AraC) and methotrexate (MTX) release from the $L_{DPPC/AraC/MTX}$ liposomes stored at +4 °C for a period of four weeks.

The results obtained for a four-week-long incubation of liposomes at +4 °C have demonstrated that the simultaneous incorporation of cytarabine and methotrexate into liposomes (molar ratio 1:1) takes place on a competitive basis, and as the result of this process, double release of cytarabine from liposomes occurs compared to methotrexate.

2.2. Thermodynamic Properties of Phase Transition

Knowledge of the size and shape of liposomal structures, made possible by the applied TEM method, has been extremely important at the current stage of research on the proposed liposomal drug formulation. Other important aspects of this basic research involve recognition of thermodynamic changes in phospholipid membranes and interactions between the incorporated drugs and phospholipid molecules. The Differential Scanning Calorimetry (DSC) and FT-IR methods

enabled a determination of chain fluidity and mobility alterations, and ultimately permitted correlation of the results with the spectroscopic structural modifications on a molecular level. Figure 4 represents changes in the Transmittance_{2919/2850} ratio of L_{DPPC} and L_{DPPC/AraC/MTX} liposomes and calorimetric scans from L_{DPPC} and L_{DPPC/AraC/MTX} liposomes.

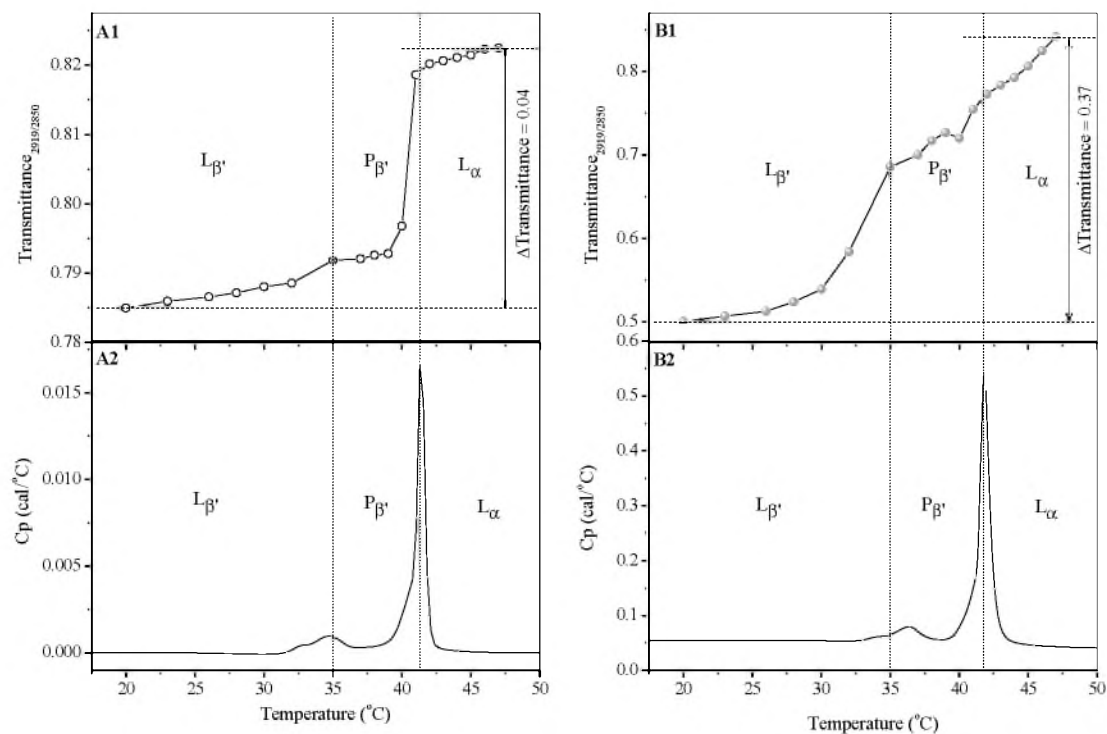


Figure 4. Transmittance_{2919/2850} ratio (A1,B1) vs. temperature and Differential Scanning Calorimetry (A2,B2) plots of (A) control DPPC liposomes and (B) DPPC liposomes containing cytarabine and methotrexate. L_{β'}—tilted gel phase; P_{β'}—ripple gel phase; L_α—liquid crystalline phase; Cp—heat capacity at constant pressure.

The dynamics and structural changes occurring in the phospholipid membrane resulted in observing two transition phases. The first one, known as the pre-transition phase (T_p ~35 °C) is the transition from L_{β'} phase to P_{β'} phase. The second, called the main transition phase (T_c ~41 °C), is the transition from P_{β'} phase to L_α phase. Below the pre-transition temperature (T_p), the lipid chains are in all-*trans* conformation [13]. Tristram-Nagle et al. concluded that, in L_{β'} phase, the lipid chains are tilted with respect to the normal membrane at an angle of about 32° [14]. Above the temperature of the pre-transition phase, the acyl chains remain in the folded gel phase.

FT-IR spectra of blank (L_{DPPC}) liposomes and of liposomes containing cytarabine and methotrexate (L_{DPPC/AraC/MTX}) were obtained at 20–47 °C and were recorded in the 3000–800 cm^{−1} range. When analyzing the FT-IR spectra of the lipid samples, it is easy to see that the methylene stretching bands in the 3000 cm^{−1}–2850 cm^{−1} region are the most intense ones in the whole spectrum. The symmetric stretching modes in the methylene groups (CH₂) allow for an investigation of the main phase transition temperature (T_c). The values for the main phase transition temperature T_c obtained by FT-IR and DSC methods are comparable (Table 1). For the referenced liposomes, the temperature T_c obtained by DSC is 41.30 °C ± 0.08, and that obtained by FT-IR is 41.28 °C ± 0.06. After incorporation of the drugs, this temperature increases slightly as a result of changes in the packing of molecules in the film as well as changes in the conformation of lipids. The incorporation of drugs also has a significant impact on the temperature of the pre-transition phase (T_p). The results of the Maghraby et al. study concerning the interaction of drugs having differing degrees of solubility in water with phospholipid membranes suggest that the pre-transition phase is the result of, first, the rotation

of the polar part of the phospholipid, and, second, conformational changes of the phospholipid membrane [15]. Thus, any alteration of the membrane composition with additional ingredients will ultimately affect the temperature of the pre-transition phase. The incorporation of cytarabine and methotrexate into phospholipid membranes resulted in the increase of T_p temperature by nearly 2 °C. This indicates that the analyzed drugs penetrate only partially into the bilayer (into the lipophilic region) and always remain in direct contact with the polar portion of dipalmitoylphosphatidylcholine.

Table 1. Pre-transition temperature (T_p) and main transition temperature (T_C) determined for L_{DPPC} and $L_{DPPC}/AraC/MTX$ liposomes by DSC and FT-IR method.

| Liposomes | Phase Transition Temperature (°C) | | | |
|---------------------|-----------------------------------|--------------------|--------------------|--------------------|
| | DSC | | FT-IR | |
| | T_p | T_C | T_p | T_C |
| L_{DPPC} | 34.64 ± 0.14 * | 41.30 ± 0.08 * | nd | 41.28 ± 0.06 * |
| $L_{DPPC}/AraC/MTX$ | 36.39 ± 0.12 * | 41.81 ± 0.09 * | 36.02 ± 0.11 * | 41.95 ± 0.08 * |

nd—not detected; * Standard error.

The FT-IR method also allows estimating the degree of membrane ordering. The use of the intensity ratio of two bands as an order parameter (I_{2850}/I_{2880}) was first proposed by Levin and Lewis in 1990 [16]. Since then as reported by Potamitis and co-workers [17], these bands have been commonly used to monitor changes in the lateral packing properties and mobility of the lipid chain in both gel and liquid crystalline bilayer systems. The Transmittance_{2919/2850} ratio presented in our research, similarly to the intensity ratio I_{2850}/I_{2880} proposed by Levin and Lewis, is sensitive to subtle changes in conformational order resulting from rotations, kinks and bends of the lipid chains. The isobaric curve derived from changes in the position of symmetrical and asymmetrical stretching vibration bands shows three temperature ranges for reference liposomes as well as for liposomes with incorporated cytarabine and methotrexate (Figure 4A1,B1). The phase transitions determined by this method are consistent with the data received using the DSC method. It is also clear that cytarabine and methotrexate increase the degree of the membrane ordering. The degree of membrane ordering is 10-fold less for the reference liposomes as compared to the $L_{DPPC}/AraC/MTX$ (Δ Transmittance_{2919/2850} increases from 0.04 to 0.37).

Observation on the basis of Δ Transmittance_{2919/2850} growth in the degree of membrane order after incorporation of cytarabine and methotrexate is comparable to the increase in the value of the parameter S , which has been determined by EPR spectroscopy used for cholesterol incorporated into liposomes [18,19]. As can be seen from Figure 4A1,B1, cytarabine and methotrexate induce the greatest changes in the conformation of lipids already in the tilted gel phase.

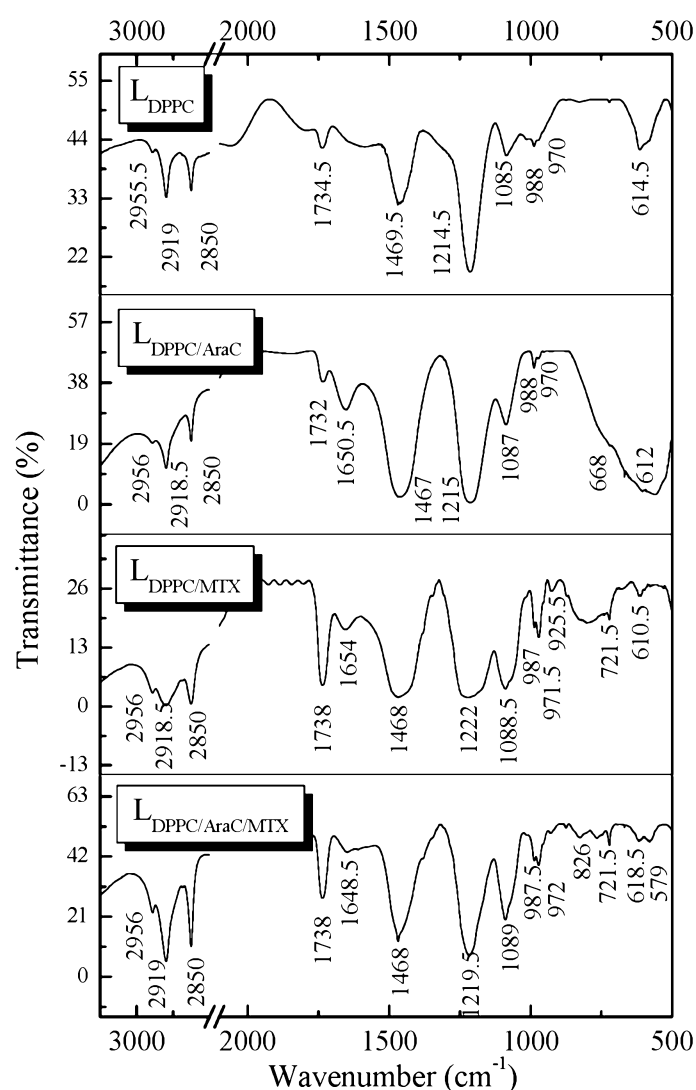
2.3. DPPC Liposomes Containing Cytarabine and Methotrexate: Studies by FT-IR and NMR Spectroscopy

As presented in Figure 5, changes in the FT-IR spectrum are visible in the entire spectral region. The changes observed for each band, resulting from the incorporation of the analyzed drugs, are shown in Table 2. The principal band between 3000 cm^{-1} and 2800 cm^{-1} represents the C–H stretching modes with the maxima at 2919 cm^{-1} and at 2850 cm^{-1} corresponding to antisymmetric and symmetric stretching in the CH_2 groups of alkyl chains, respectively. No contribution from the antisymmetric stretching vibration in the CH_3 groups at 2956 cm^{-1} was observed. In the spectral region between 1800 cm^{-1} and 1500 cm^{-1} , the stretching vibrations of the C–O groups were observed. This band is attributed to the stretching vibration of the C–O group in the ester band. As presented in Table 2, spectral changes in this region arise both from the incorporation of cytarabine as well as methotrexate. The biggest inductive influence of oxygen in the ester fragment of the DPPC molecule causes the increase of frequency of the C–O group ($1734.5 \rightarrow 1738\text{ cm}^{-1}$) in liposomes containing methotrexate.

Table 2. Assigned bands of the FT-IR spectra of L_{DPPC}, L_{DPPC/AraC}, L_{DPPC/MTX}, L_{DPPC/AraC/MTX} liposomes.

| Assignment * | Wavenumber (cm ⁻¹) | | | |
|---|--------------------------------|------------------------|-----------------------|----------------------------|
| | L _{DPPC} | L _{DPPC/AraC} | L _{DPPC/MTX} | L _{DPPC/AraC/MTX} |
| ν_{as} (CH ₃) | 2955.5 | 2956.0 | 2956.0 | 2956.0 |
| ν_{as} (CH ₂) | 2919.0 | 2918.5 | 2918.5 | 2919.0 |
| ν_s (CH ₂) | 2850.0 | 2850.5 | 2850.5 | 2850.5 |
| ν_{as} (C=O) for ester | 1734.5 | 1732.0 | 1738.0 | 1738.0 |
| ν_{as} (PO ₂ ⁻) | 1214.5 | 1215.0 | 1222.0 | 1219.5 |
| ν_s (PO ₂ ⁻) | 1085.0 | 1087.0 | 1088.5 | 1089.0 |
| ν_{as} (N ⁺ -CH ₃) | 970.0 | 970.0 | 971.5 | 972.0 |
| γ_r (CH ₂) | nd | nd | 721.5 | 721.5 |

* ν_s —symmetric stretching vibration; ν_{as} —antisymmetric stretching vibration; γ_r —rocking vibration; nd—not detected.

**Figure 5.** FT-IR spectra of control L_{DPPC} liposomes and liposomes containing cytarabine and methotrexate.

The effects include changes in electron density and bond lengths. A strong wide band in the spectral region of ~ 1214 cm⁻¹ was also observed. This band is attributed to the asymmetrical stretching vibrations of the -PO₂⁻ group in DPPC. The changes in the area of the phosphate group were weak for L_{DPPC/AraC} liposomes. Much more significant ($1214.5 \rightarrow 1222$ cm⁻¹) changes in the analyzed area

of the spectrum were caused by the incorporation of methotrexate into phospholipid membranes. The vibrations of polar head groups are represented by symmetric PO_2^- stretching ($\sim 1085\text{ cm}^{-1}$) and antisymmetric N^+-CH_3 stretching ($\sim 970\text{ cm}^{-1}$) vibrations. The simultaneous incorporation of cytarabine and methotrexate into liposomes increases the frequency of vibration of the PO_2^- by 4 cm^{-1} . The observed changes in the polar head groups area, resulting from the incorporation of drugs, also confirm the changes in temperature of the pre-transition phase (Table 1). It is also known that the molecular reorientation of polar head groups from the horizontal to the vertical position is strongly endothermic [20].

As expected, NMR spectroscopy has confirmed the presence of interactions between the analyzed drugs and the phospholipids forming the liposomal membrane (Figure 6). Schematically, the liposomal membrane can be divided into three areas: the polar area, the hydrogen belt and the hydrophobic core. Partial positioning of cytarabine and methotrexate in the polar area of the membrane has been confirmed by correlation signals between H4 cytarabine protons and protons of the quaternary ammonium group (1), and between the protons of the quaternary ammonium group and the H21 methotrexate protons (2). Moreover, a cross peak between H4 (Figure 1) cytarabine protons and dipalmitoylphosphatidylcholine protons was observed (3). In order to facilitate the interpretation of the 2D NOESY spectra, the structure and ^1H -NMR spectrum of dipalmitoylphosphatidylcholine has been added in Supplementary Figure S1.

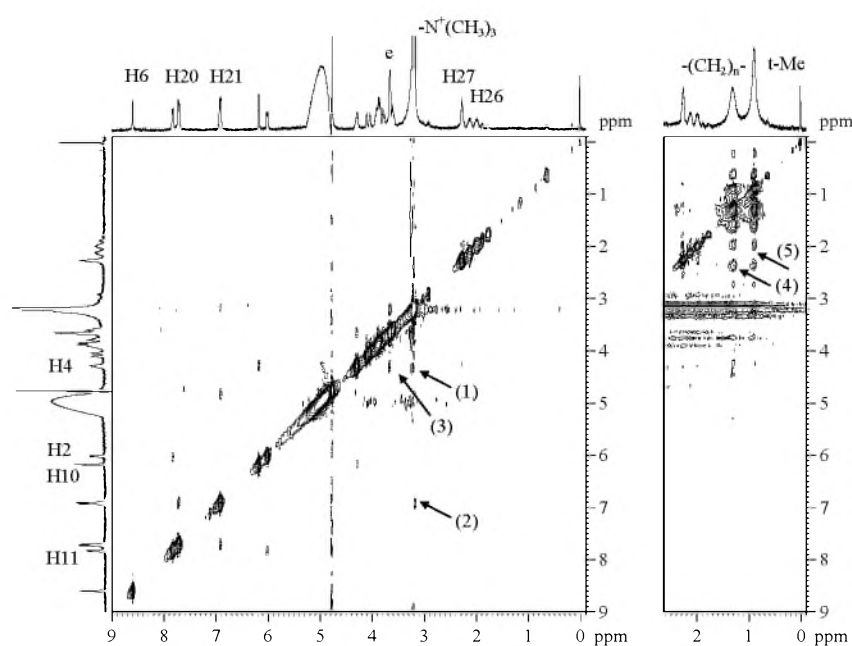


Figure 6. 2D NOESY spectra of $\text{L}_{\text{DPPC/AraC/MTX}}$ liposomes obtained at $25\text{ }^{\circ}\text{C}$ (left panel) and at $47\text{ }^{\circ}\text{C}$ (right panel).

With reference to our previous research on the positioning of cytarabine in the liposome membrane [7,8], it may be concluded that the sugar residue of cytarabine, which contains hydroxyl groups, orients itself towards the lipid–water interface, and the pyrimidine ring penetrates into the glycerol backbone area. Raising the analytical temperature to $47\text{ }^{\circ}\text{C}$ (Figure 6, right panel) confirmed the location of methotrexate in the hydrophobic area of the membrane. In the 2D NOESY spectrum at $47\text{ }^{\circ}\text{C}$, NOEs are seen between the H26 and H27 protons of methotrexate (Figure 1) and the $(\text{CH}_2)_n$ protons of the alkyl chain of the lipid bilayer (4) and the terminal methylene group (5). Given the results obtained by FT-IR, it can be concluded that the methotrexate molecules are located perpendicularly to the surface of the membrane, passing through the hydrophilic area up to the hydrophobic portion of the membrane.

The overall conclusion is that the simultaneous use of FT-IR and NMR spectroscopy allowed us to determine the location of drugs in the liposomal membrane and the interaction between cytarabine, methotrexate and DPPC. The complementarity of used techniques confirmed the changes observed in the spectra such as NMR and FT-IR.

3. Materials and Methods

3.1. Materials

L- α -phosphatidylcholine dipalmitoyl (1,2-dihexadecanoyl-*sn*-glycerol-3-phosphocholine) (DPPC, purity 99%), 1- β -D-arabinofuranosylcytosine (cytarabine, AraC), DL-4-Amino- N^{10} -methylpteroylglutamic acid (methotrexate, MTX) were purchased from Sigma-Aldrich, Schnellendorf, Germany. Chloroform, dichloromethane, sodium hydroxide and phosphate buffered saline (PBS buffer, pH 7.4: K_2HPO_4 , NaH_2PO_4) were supplied by POCH, Gliwice, Poland. Deuterium oxide (D_2O) 99%, chloroform- d 99%, stabilized with Ag and sodium 4,4-dimethyl-4-silapentane sulfonate (DSS) were purchased from ARMAR Chemicals, Döttingen, Switzerland.

3.2. Methods

3.2.1. Liposome Preparation

Small (diameter ≤ 120 nm) liposomes (L_{DPPC} ; $L_{DPPC/AraC/MTX}$) were obtained by the modified reverse-phase evaporation method (mREV) [5] using a DPPC:drug:drug molar ratio of 30:1:1. The lipid dispersion (final lipid concentration 2.64×10^{-2} M) was mixed with 0.175 mL of 5×10^{-3} M AraC and 0.175 mL of 5×10^{-3} M MTX. A 2 mL PBS buffer (pH = 7.4) and a 4 mL organic solution prepared from methylene chloride and chloroform were applied. The preparation process was carried out at 44 °C. The average time of liposome preparation did not exceed 12 min. The liposome entrapped analysed drugs were separated from the free drugs by dialysis in Float-A-Lyzer G2 (Spectra/Por) (Spectrum Laboratories, Inc., Rancho Dominguez, CA, USA) tubing with several changes of buffer at 4 °C.

3.2.2. Solution and Sample Preparation

A 0.05 M phosphate buffered saline (PBS) solution with a pH adjusted to 7.4 as necessary, to mimic physiological conditions, was prepared by dissolving 3.4836 g of K_2HPO_4 and 0.7800 g of NaH_2PO_4 in purified water (500 mL total volume). For NMR and FT-IR measurements, deuterated solvents were used. All solutions were prepared in triplicates.

3.2.3. Transmission Electron Microscopy (TEM)

TEM micrographs of liposome preparations before filtration were taken on Philips EM400 (100 keV accelerating voltage, Eindhoven, The Netherlands). Aliquots of liposome phospholipid bilayer solution were placed on copper and carbon-coated grids (300 mesh, Sigma-Aldrich Chemie GmbH, Schnellendorf, Germany). Negative staining with 2% uranyl acetate was applied to enhance image quality. The micrographs of completely dried liposomal bilayers were acquired. A wide range of electron beam of weak intensity (low electron density) was used to prevent sample overheating.

3.2.4. Differential Scanning Calorimetry (DSC)

Differential scanning calorimetry (DSC) scans were performed using the VP DSC ultrasensitive microcalorimeter (MicroCal Inc., Northampton, MA, USA) with 0.5 mL cell volume. Degassing during the calorimetric experiments was prevented by maintaining an additional constant pressure of 1.8 atm over the liquids in the cells. At first, the buffer was placed in both the sample and reference compartments. A DSC curve corresponding to buffer vs. buffer run was used as the instrumental baseline. The calorimetric data were corrected for the calorimetric baseline (by subtracting buffer–buffer scan). Heat capacity vs. temperature profiles were obtained for a scanning rate of 1.0 °C/min

over 10–65 °C temperature range. A minimum of at least three heating scans were performed for each analysis and all thermograms were reproducible. The Origin 8.5 software package (OriginLab Corporation, Northampton, MA, USA) was used to evaluate the transition temperatures.

3.2.5. Fourier Transform Infrared Spectroscopy

Fourier transform infrared spectra were obtained using a PerkinElmer Spectrum One FT-IR spectrometer (Waltham, MA, USA) equipped with an IF KT-3 (Photon Institute, Krakow, Poland) automatic temperature controller. Spectra were recorded for both dried and fully hydrated liposome samples. For the dried samples, spectra were recorded at room temperature. The lipid dispersions were placed in a demountable cell between two ZnSe windows separated by a 50 µm thick Teflon spacer. For temperature regulation, the cell was placed in a thermostated jacket with internal temperature measurement. An external water bath was used for temperature control. The temperature was maintained at ± 0.1 °C. All spectra were acquired after equilibrating liposome samples for 15 min at each of the desired temperature points (20–47 °C range) using an automatic temperature controller. Data acquisition was performed at intervals of 2 °C. For each spectrum, covering the 3000–800 cm^{-1} region, 10 interferograms were coadded, apodized and Fourier transformed to give a resolution of 2 cm^{-1} . FT-IR spectrum for the buffer was obtained under identical instrumental conditions. Peak positions were determined with one significant digit using Spectrum v3.01 spectral processing software (PerkinElmer Inc., Waltham, MA, USA).

3.2.6. NMR Measurements of Liposomes

^1H -NMR spectra were obtained using 9.4 Tesla Bruker Avance UltraShield (400.130 MHz for ^1H) (Karlsruhe, Germany) and 5 mm inverse broadband probe (BBI). The water suppression for ^1H measurements using 3-9-19 pulse sequence with gradients was used. ^1H -NMR spectra were recorded at a temperature range of 25–47 °C. Sample temperature was controlled by air and monitored by the Bruker thermal control system. The samples were heated at a rate of up to 1.0 °C/min and were left for approximately 15 min to achieve equilibrium, which was monitored based on the free induction decay (FID) signal. The temperature was maintained at ± 0.1 °C. Water suppression was obtained by presaturation. For ^1H -NMR spectra, 32 transients were accumulated with ^1H pulse length of 9.10 µs and 5 s relaxation delay, 2.044 s acquisition time, 32,768 data points and 0.30 Hz line broadening. Two-dimensional NOE or NOESY experiments were carried out using 500 ms mixing times, for the detection of a build-up of NOEs. 2D NOE spectra were recorded at 25 °C and 47 °C. ^1H chemical shift values were referred to DSS as an external reference. The spectra were processed with the use of TopSpin 3.1 (Bruker, Karlsruhe, Germany) software. Apparatus error was ± 0.001 ppm.

4. Conclusions

TEM studies permitted the characterization of the shape, morphology and size of the examined drug-loaded liposomal nanostructures. The conducted temperature analysis of symmetrical and antisymmetrical methylene stretching bands allowed assessment of the thermotropic phase behavior of the analyzed liposomes, and an estimation of the degree of the membrane ordering. The obtained data are consistent with the results obtained by DSC. Application of FT-IR and NMR allowed exploring mutual interactions between the analyzed drugs and its phospholipid carriers. The resulting degree of encapsulation of cytarabine and methotrexate in liposomes is satisfactory and provides a good basis for further studies of the obtained TDS.

Supplementary Materials: Supplementary materials can be accessed at: <http://www.mdpi.com/1420-3049/21/12/1689/s1>.

Acknowledgments: This study was also partially supported by the Ministry of Science and Higher Education (Grant No. 826/N-CTCB/2010/0).

Author Contributions: Danuta Pentak designed the experiments, performed the data acquisition, analysed the data, and drafted the manuscript. Violetta Kozik designed the experiments, prepared the manuscript and consulted on the data. Andrzej Bak assisted with revision of the manuscript and consulted on the data. Paulina Dybał assisted with revision of the manuscript. Aleksander Sochanik was responsible for critical medical review and linguistic correction. Josef Jampilek consulted on the data. All authors read and approved the final manuscript for submission.

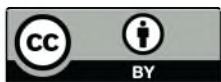
Conflicts of Interest: The authors declare that they have no conflict of interests.

References

1. Zhang, Y.; Chan, H.F.; Leong, K.W. Advanced materials and processing for drug delivery: The past and the future. *Adv. Drug Deliv. Rev.* **2013**, *65*, 104–120. [[CrossRef](#)] [[PubMed](#)]
2. Nagayasua, A.; Uchiyama, K.; Kiwada, H. The size of liposomes: A factor which affects their targeting efficiency to tumors and therapeutic activity of liposomal antitumor drugs. *Adv. Drug Deliv. Rev.* **1999**, *40*, 75–87. [[CrossRef](#)]
3. Andresen, T.L.; Jensen, S.S. Advanced strategies in liposomal cancer therapy: Problems and prospects of active and tumor specific drug release. *Prog. Lipid Res.* **2005**, *44*, 68–97. [[CrossRef](#)] [[PubMed](#)]
4. Jain, R.K.; Stylianopoulos, T. Delivering nanomedicine to solid tumors. *Nat. Rev. Clin. Oncol.* **2010**, *7*, 653–664. [[CrossRef](#)] [[PubMed](#)]
5. Pentak, D.; Sułkowska, A.; Sułkowski, W.W. Application of NMR and UV spectroscopy in the study of interactions between anticancer drugs and their phospholipid carriers. *J. Mol. Struct.* **2008**, *887*, 187–193. [[CrossRef](#)]
6. Pentak, D.; Sułkowski, W.W.; Sułkowska, A. Influence of some physical properties of 5-fluorouracil on encapsulation efficiency in liposomes. *J. Therm. Anal. Calorim.* **2012**, *108*, 67–71. [[CrossRef](#)]
7. Pentak, D. Physicochemical properties of liposomes as potential anticancer drugs carriers. Interaction of etoposide and cytarabine with the membrane: Spectroscopic studies. *Spectrochim. Acta A* **2014**, *122*, 451–460. [[CrossRef](#)] [[PubMed](#)]
8. Pentak, D. Evaluation of the physicochemical properties of liposomes as potential carriers of anticancer drugs: Spectroscopic study. *J. Nanopart. Res.* **2016**, *18*, 1–10. [[CrossRef](#)]
9. Chhikara, B.S.; Parang, K. Development of cytarabine prodrugs and delivery systems for leukemia treatment. *Expert Opin. Drug Deliv.* **2010**, *7*, 1399–1414. [[CrossRef](#)] [[PubMed](#)]
10. Ruozi, B.; Belletti, D.; Tombesi, A.; Tosi, G.; Bondioli, L.; Forni, F.; Vandelli, M.A. AFM, ESEM, TEM, and CLSM in liposomal characterization: A comparative study. *Int. J. Nanomed.* **2011**, *6*, 557–563. [[CrossRef](#)] [[PubMed](#)]
11. Kaiser, N.; Kimpfler, A.; Massing, U.; Burger, A.M.; Fiebig, H.H.; Brandl, M.; Schubert, R. 5-Fluorouracil in vesicular phospholipid gel for anticancer treatment: Entrapment and release properties. *Int. J. Pharm.* **2003**, *256*, 123–131. [[CrossRef](#)]
12. Jin, Y.; Li, M.; Hou, X. Pyrocatechol violet as a marker to characterize liposomal membrane permeability using the chelation and the first-order derivative spectroscopy. *J. Pharm. Biomed. Anal.* **2005**, *37*, 379–382. [[CrossRef](#)] [[PubMed](#)]
13. Albon, N.; Sturtevant, J.M. Nature of the gel to liquid crystal transition of synthetic phosphatidylcholines. *Proc. Natl. Acad. Sci. USA* **1978**, *75*, 2258–2260. [[CrossRef](#)] [[PubMed](#)]
14. Tristram-Nagle, S.; Zhang, R.; Suter, R.M.; Worthington, C.R.; Sun, W.J.; Nagle, J.F. Measurement of chain tilt angle in fully hydrated bilayers of gel phase lecithins. *Biophys. J.* **1993**, *64*, 1097–1109. [[CrossRef](#)]
15. Maghraby, G.M.M.; Williams, A.C.; Barry, B.W. Drug interaction and location in liposomes: Correlation with polar surface areas. *Int. J. Pharm.* **2005**, *292*, 179–185. [[CrossRef](#)] [[PubMed](#)]
16. Levin, L.W.; Lewis, R.N. Fourier transform Raman spectroscopy of biological materials. *Anal. Chem.* **1990**, *62*, 1101A–1111A. [[CrossRef](#)] [[PubMed](#)]
17. Potamitis, C.; Chatzigeorgiou, P.; Siapi, E.; Viras, K.; Mavromoustakos, T.; Hodzic, A.; Pabst, G.; Cacho-Nerin, F.; Laggner, P.; Rappolt, M. Interactions of the AT₁ antagonist valsartan with dipalmitoyl-phosphatidylcholine bilayers. *Biochim. Biophys. Acta* **2011**, *1808*, 1753–1763. [[CrossRef](#)] [[PubMed](#)]
18. Sułkowski, W.W.; Pentak, D.; Korus, W.; Sułkowska, A. Effect of temperature on liposome structures studied using EPR spectroscopy. *Spectrosc. Int. J.* **2005**, *19*, 37–42. [[CrossRef](#)]

19. Sułkowski, W.W.; Pentak, D.; Nowak, K.; Sułkowska, A. The influence of temperature and pH on the structure of liposomes formed from DMPC. *J. Mol. Struct.* **2006**, 792–793C, 257–264. [[CrossRef](#)]
20. Gagoś, M.; Arczewska, M. Spectroscopic studies of molecular organization of antibiotic amphotericin B in monolayers and dipalmitoylphosphatidylcholine lipid multibilayers. *Biochim. Biophys. Acta* **2010**, 1798, 2124–2130. [[CrossRef](#)] [[PubMed](#)]

Sample Availability: Samples of the compounds are available from the authors.



© 2016 by the authors; licensee MDPI, Basel, Switzerland. This article is an open access article distributed under the terms and conditions of the Creative Commons Attribution (CC-BY) license (<http://creativecommons.org/licenses/by/4.0/>).